

Über die alkalische Umwandlung einiger Hydroxychinone

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

von

Ulrich Cuntze

Marl

Bochum

1968

Druck: Buch- und Offset-Druckerei H. Kombächer, Marburg

Über die alkalische Umwandlung einiger Hydroxychinone

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Chemie an der

Ruhr-Universität Bochum

von

Ulrich Cuntze

Marl

Bochum

1968

Druck: Buch- und Offset-Druckerei H. Kombächer, Marburg



Dissertation eingereicht am: 7. 9. 1968
Tag der mündlichen Prüfung: 14. 10. 1968
Referent: Prof. Dr. H. Musso
Korreferent: Prof. Dr. G. Wilke

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso in der Zeit vom Oktober 1966 bis Juli 1968 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung, die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
A. THEORETISCHER TEIL	1
1. Einleitung	1
2. Alkalische Zersetzung des 5-Hydroxy-2-methylchinons (<u>27</u>)	5
3. 2.5-Di-tert-butylresorcin (<u>46</u>)	10
4. 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butylbenzochinon (<u>47</u>)	18
5. Alkalische Zersetzung des 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinons (<u>47</u>)	20
a) 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-on (5) (<u>63</u>)	20
b) Diskussion der Entstehung des 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-ons (5) (<u>63</u>)	21
6. Alkalische Zersetzung des 3-Hydroxy-2.6-di-tert-butylchinons (<u>65</u>)	22
a) 3-Hydroxy-3-carboxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-on (5) (<u>66</u>)	22
b) 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-on (5) (<u>63</u>)	23
c) Diskussion der Entstehung der Cyclopentenoncarbonsäuren	23
7. Alkalische Zersetzung des 3.5-Di-tert-butyl-o-chinons (<u>59</u>)	25
a) 4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6) (<u>70</u>)	25
b) Diskussion der Entstehung des 4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dions(3.6) (<u>70</u>)	27
8. Alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (<u>7</u>)	30
a) Bildung der Verbindungen <u>10</u> , <u>11</u> , <u>14</u> , <u>15</u> , <u>16</u>	30
b) 2.5-Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(3) (<u>86</u>)	31
c) Diskussion der Entstehung des 2.5 Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten(1)ons(3) (<u>86</u>)	33

9. Alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butyl- chinons (<u>7</u>) in gepufferter Lösung	34
a) Darstellung der Chinone <u>13</u> und <u>14</u>	34
b) 6-Hydroxy-2-tert-butyl-4-[4-hydroxy-2-tert-butyl- cyclohexen(4)-dion(3.6)-yl]-benzochinons(1.4) (<u>89</u>)	35
c) Umwandlung von <u>89</u> in das dimere Dichinon (<u>13</u>)	46
d) Diskussion der Entstehung des Chinons <u>89</u>	47
e) 6-Hydroxy-2-tert-butyl-5-[2-tert-butyl-cyclopentandion (3.5)-yl]-benzochinon(1.4) (<u>91</u>)	48
f) Diskussion der Entstehung des Chinons <u>91</u>	50
10. Diskussion der Massenspektren	51
 B. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	57
 C. EXPERIMENTELLER TEIL	61
Hydratisierung des 5-Hydroxy-2-methyl-chinons (<u>27</u>) nach L. A. Shchukina	61
Acetylierung des Hydrates <u>37f</u> zu <u>38f</u>	62
Alkalische Hydrolyse von <u>37f</u>	62
p-Di-tert-butylbenzol (<u>41</u>)	63
2.6-Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (<u>42</u>)	63
6-Nitro-2-amino-1.4-di-tert-butylbenzol (<u>43</u>)	64
6-Nitro-2-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (<u>44</u>)	65
3.6-Dinitro-2-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (<u>54</u>)	65
2.3-Dinitro-1.4-di-tert-butylbenzol (<u>52</u>)	66
2-Amino-6-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (<u>45</u>)	66
Versuch zur Verkochnung von <u>45</u>	67
2.5-Di-tert-butylresorcin (<u>46</u>)	67

5-tert-Butoxy-3-tert-butylphenol (<u>57</u>)	68
3-Hydroxy-2.5-di-tert-butyl-benzochinon (<u>47</u>)	69
6-Hydroxy-2-tert-butyl-benzochinon (<u>7</u>)	70
3-Hydroxy-2.5-di-tert-butyl-benzochinon (<u>47</u>)	70
2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (<u>63</u>)	71
3-Hydroxy-2.6-di-tert-butyl-benzochinon (<u>65</u>)	72
3-Hydroxy-3-carboxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (<u>66</u>)	72
3-Hydroxy-3-carbomethoxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (<u>67</u>)	73
2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (<u>63</u>)	73
3.5 Di-tert-butyl-o-chinon (<u>59</u>)	73
4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6) (<u>70</u>)	74
4-Methoxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6) (<u>71</u>)	75
3.5- Di-tert-butyl-brenzcatechin-dimethyläther	76
Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butyl-chinons (<u>7</u>) in 1 n KOH	76
1-tert-Butyl-2-[2.5-di-hydroxy-3-tert-butyl-cyclopentadien-(2.4)-yl]-cyclohexantrion-(3.5.6) (<u>15</u>)	77
2.5-Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(3) (<u>86</u>)	77
Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butyl-benzochinons (<u>7</u>) in mit Na_2HPO_4 gepufferter 0,1 n NaOH	78
6-Hydroxy-2-tert-butyl-4-[4-hydroxy-2-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6)-yl]-benzochinon(1.4) (<u>89</u>)	79
4.6'-Di-hydroxy-6.4'-di-tert-butyl-biphenyldichinon-(2.5; 2'.5'), dimeres Dichinon (<u>13</u>)	80

6-Hydroxy-2-tert-butyl-5-[2-tert-butyl-cyclopentandion(3.5)-yl]-
benzochinon(1.4) (91)

80

Umsetzung von 91 mit Methanol / Salzsäure

81

Alkalische Zersetzung des dimeren Dichinons 13

82

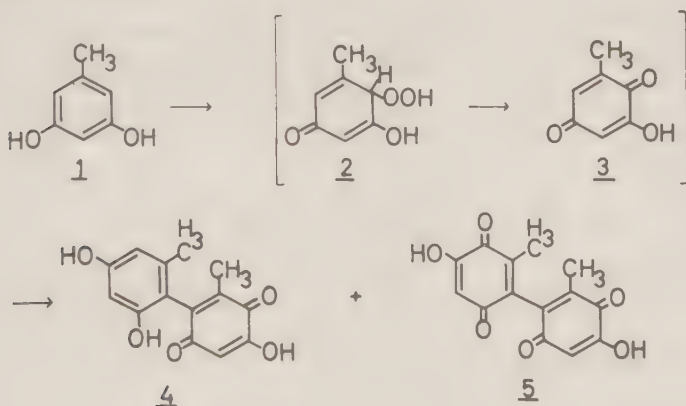
D. LITERATURVERZEICHNIS

83

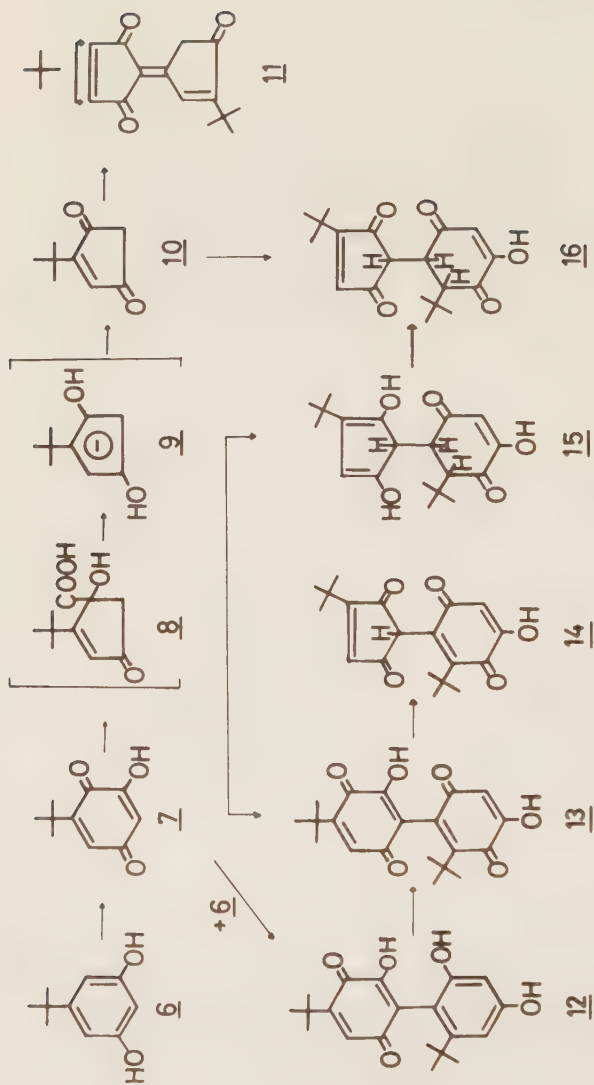
A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Bei der Oxydation von Resorcinen mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung entstehen je nach Art der Substituenten unterschiedliche Produkte¹⁾. Beim unsubstituierten Resorcin selbst konnte kein stabiles Chinon isoliert werden, während Orcin (1) ein Gemisch von dimerem Monochinon 4 und dimerem Dichinon 5 liefert²⁾, die als Henrichsche Chinone³⁾ bezeichnet werden. Man nimmt dabei das Chinolhydroperoxyd 2 und das monomere Chinon 3 als Zwischenprodukte an.

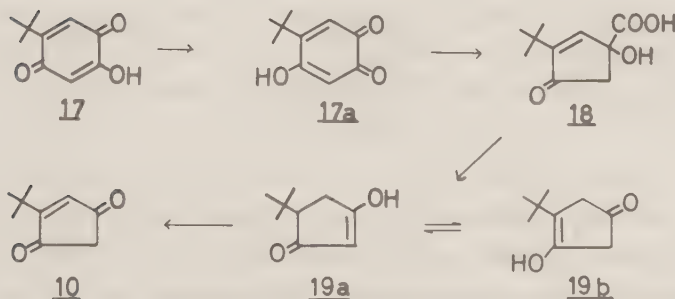


Während es nicht gelang, 2 und 3 in der Autoxydationslösung des Orcins (1) nachzuweisen, konnte am Beispiel des 5-~~tert~~-Butylresorcins (6) gezeigt werden, daß die *tert*-Butylgruppe in 7 die Dimerisierung so erschwert, daß sich das monomere Hydroxychinon 7 neben weiteren Autoxydationsprodukten isolieren läßt. An Hand der gefundenen Produkte wurde das Formelschema 1 aufgestellt.



Als erstes Produkt entsteht zunächst das Hydroxychinon 7, das zum dimeren Monochinon 12, sowie zum dimeren Dichinon 13 weiterreagieren kann, wobei 13 unter den alkalischen Reaktionsbedingungen teilweise in 14 übergeht. Außerdem bildet sich aus 7 durch Benzilsäureumlagerung und anschließende Decarboxylierung der bisher nicht faßbaren Hydroxycarbonsäure 8 das mesomerie-stabilisierte Cyclopentadienol-Anion 9, das dann sowohl zum Cyclopentendion 10 oxydiert wird, als auch durch Addition an 7 15 ergibt.

Daß Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel 8 als Zwischenprodukte bei der alkalischen Zersetzung von Hydroxychinonen auftreten, konnte D. Maaßen⁵⁾ zeigen, denn bei der Einwirkung von Alkali auf 5-Hydroxy-2-tert-butylchinon (17) isolierte er die Carbonsäure 18. Diese läßt sich durch Erhitzen zum Cyclopentenon 19, einem Gemisch der beiden Tautomeren 19a und 19b decarboxylieren. Es gelang Maaßen nicht, 19 in 10 zu überführen. Die oxydative Decarboxylierung der Carbonsäure 18 ergab jedoch 10 in glatter Reaktion.

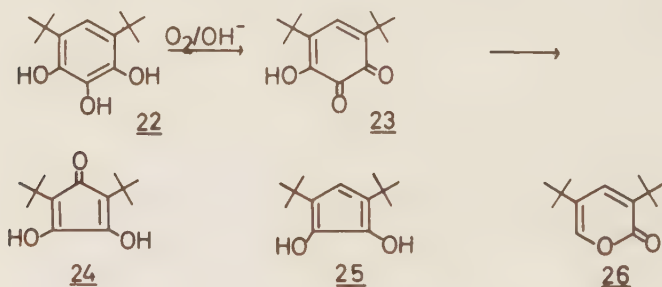


Auch L. F. Fieser und A. R. Bader⁶⁾ stellten beim Erhitzen von 2-Hydroxy-3-tert-butyl-naphthochinon (20) in gepufferter Lösung eine Benzil-

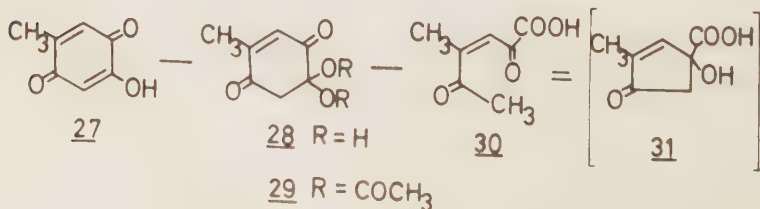
säureumlagerung zur Carbonsäure 21 fest.



Die Autoxydation des 4.6-Di-tert-butyl-pyrogallols (22) in wässrigem Alkali liefert eine Vielzahl von Verbindungen, die zum Teil als Fünfringe, zum Teil als Pyrone formuliert werden, wobei für die Ringverengung eine Benzilsäureumlagerung des Hydroxy-o-chinons 23 angenommen wird.⁷⁾



Während bei den vorher genannten Chinonen 7, 17 und 20 in Alkali eine Ringverengung erfolgt, erwähnen M. M. Schemjakin und L. A. Shchukina⁸⁾ am Beispiel des 5-Hydroxy-2-methylchinons 27 eine Ringöffnung zu 30 nach erfolgter Hydratisierung zu 28.

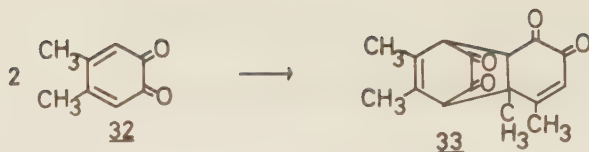


In der vorliegenden Arbeit sollte die alkalische Umwandlung an einigen weiteren tert-Butyl-hydroxy-chinonen näher untersucht werden, um den vorgeschlagenen Autoxydations-Mechanismus bei Resorcinderivaten weiter zu bestätigen.

2. Alkalische Zersetzung des 5-Hydroxy-2-methylchinons (27)

Zunächst schien es für die Kenntnis des Umlagerungsmechanismus wichtig zu prüfen, ob bei der Hydrolyse des 5-Hydroxytoluchinons (27) tatsächlich die beschriebene Ringöffnung erfolgt⁸⁾, und warum hier keine Cyclopentenoncarbonsäure 31 gebildet werden soll. Suspendiert man nach den Angaben von M. M. Schemjakin und L. A. Shchukina⁸⁾ 5-Hydroxy-2-methylchinon (27) zwei Tage in Wasser, so erhält man eine farblose Substanz, bei der es sich nach den Autoren um das Hydrat 28 handeln soll, welches mit Acetanhydrid zum Diacetat 29 acetyliert werden kann. Sowohl 28 als auch 29 stimmten in den Werten der Elementaranalyse, in den Schmelzpunkten und in der Löslichkeit mit den Angaben der Autoren überein. Die von den Autoren angegebenen Strukturformeln schienen mir jedoch mit den hohen Schmelzpunkten und der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht vereinbar. Das Massenspektrum von 29 zeigte nicht das von den Autoren angegebene Molekulargewicht von 240, sondern das doppelt so große Molekulargewicht von 480 an. Auch die bei der alkalischen Zersetzung von 28 erhaltene Carbonsäure 30 lieferte im Massenspektrum statt des von den Autoren angegebenen Molekulargewichts von 156 im Massenspektrum einen Molekülpeak bei m/e 294 ($2 \times 156 - 18$). Die hohen Molekulargewichte stellen für die Produkte 28, 29 und 30 nur dimere Strukturen zur Diskussion.

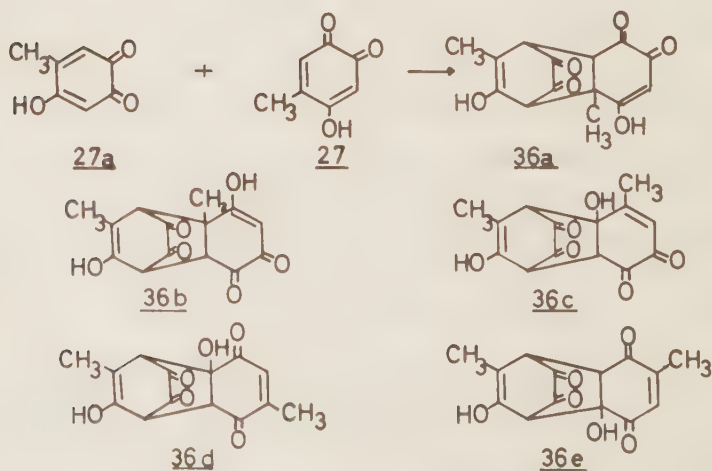
Solche Dimerisierungen von o-Chinonen sind schon lange bekannt. L. Horner⁹⁾ formuliert die Dimerisierung wie zum Beispiel beim 4.5-Dimethyl-o-benzochinon (32) als Diels-Alder Reaktion.



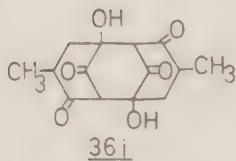
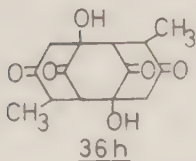
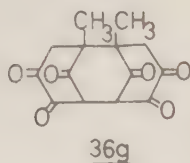
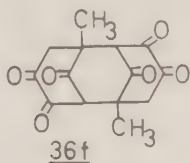
Dagegen fand H. J. Teuber¹⁰⁾, daß 3-Hydroxy-o-chinone auch aldolartig dimerisieren können. Zum Beispiel reagiert 4.6-Di-tert-butyl-3-hydroxy-o-benzochinon (34) wie folgt:



Nimmt man für das 5-Hydroxy-2-methylchinon (27) eine Dimerisierung nach Diels-Alder an, so sind folgende Produkte möglich:



Bei einer Dimerisierung in Form einer Aldolreaktion wären die nachstehenden Formeln zu diskutieren:



Von dem Hydrat 28 des Chinons 27 ist bekannt, daß es vier Hydroxylgruppen besitzt, was durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum gezeigt wurde. Die Verbindungen 36a bis 36g sollten auf Grund ihrer α -Diketo-Struktur stabile Hydrate 37a bis 37g bilden können, während das bei den Verbindungen 36h und 36i nicht so leicht möglich wäre. Eine Unterscheidung zwischen den Konstitutionen der Hydrate 37a - g sollte das NMR-Spektrum treffen (Abb. 1). Es zeigt in deuteriertem Dimethylsulfoxyd fünf Signale bei 0,91, 1,53, 2,48, 6,99 und 7,12 ppm im Intensitätsverhältnis 6 : 4 : 2 : 2 : 2. Daraus kann man entnehmen, daß die beiden Methylgruppen bei 0,91 ppm, vier Methylenprotonen bei 1,53 ppm und zwei aliphatische Brückenkopf-Protonen zusammen mit dem Lösungsmittel bei 2,48 ppm absorbieren. Bei 6,99 und 7,12 ppm absorbieren je zwei Hydroxylprotonen, was durch H/D Austausch mit D₂O nachgewiesen wurde. In Pyridin (Abb. 2) sind die Methylgruppen nach 1,30 ppm verschoben. Die Methylenprotonen absorbieren bei 2,20 und 2,41 ppm und zeigen ein AB-Spektrum mit der Kopplung von J = 15 Hz. Bei 3,27 ppm tauchen die beiden aliphatischen Brückenkopf-Protonen auf. Die Tatsache, daß für die Methylgruppen nur ein Signal auftritt, d. h. daß die Methylgruppen äquivalent sind, und daß die Methylenprotonen nur mit sich selbst koppeln, schließt die Strukturformeln 37a - 37e aus und spricht für die Formeln des Hydrates 37f und 37g.

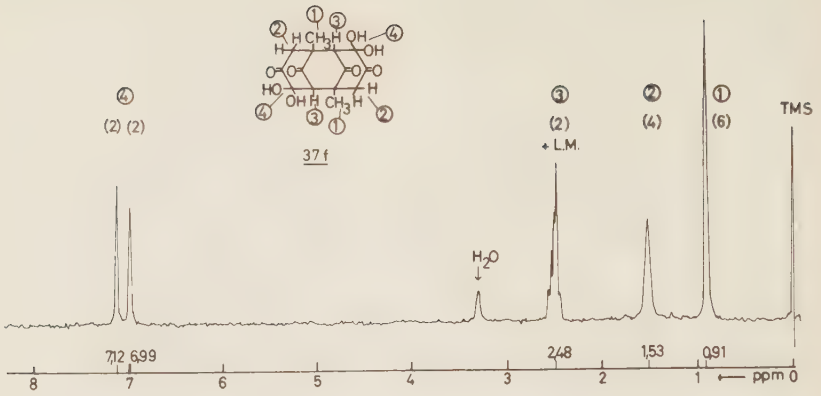


Abb. 1 NMR-Spektrum von **37f** in deuteriertem Dimethylsulfoxyd

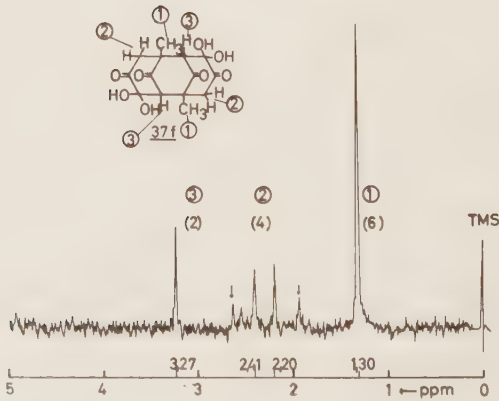


Abb. 2 NMR-Spektrum von **37f** in Pyridin

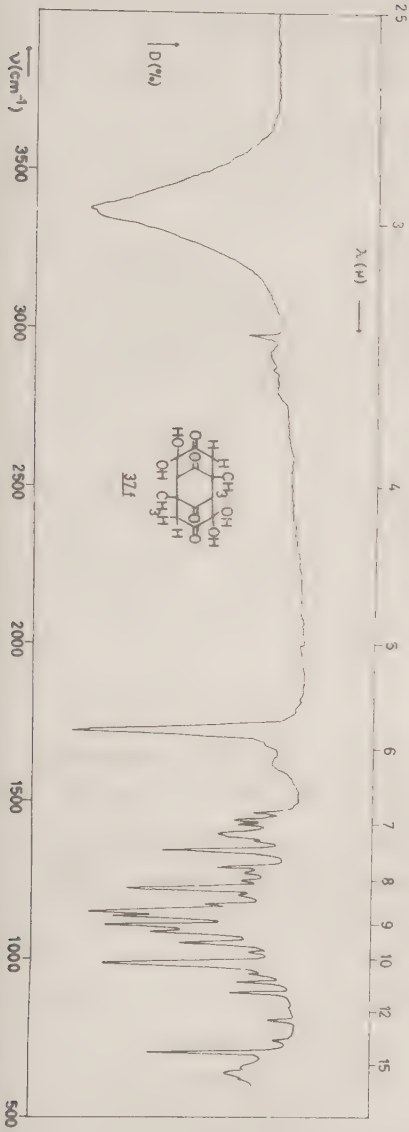


Abb. 3 IR-Spektrum von **37f**

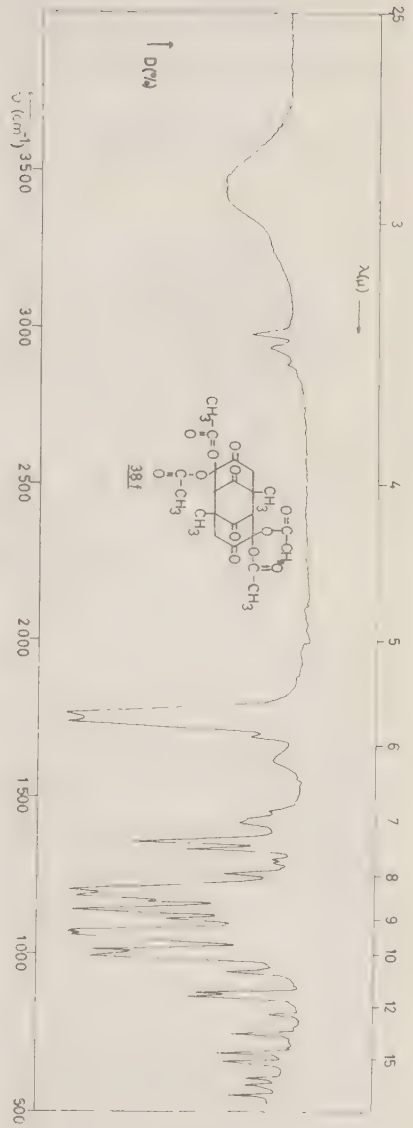
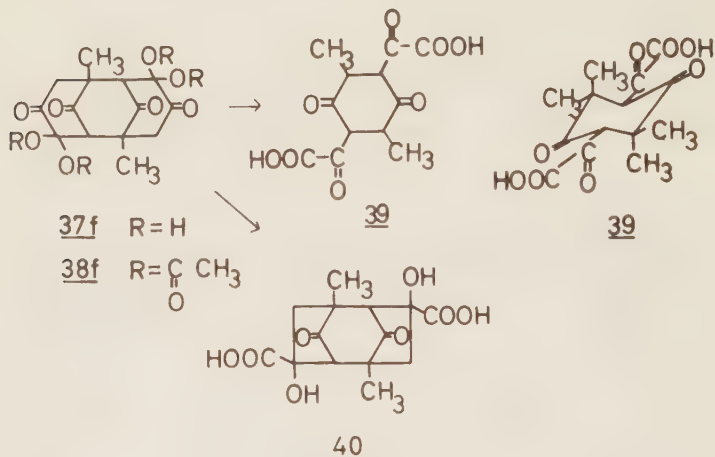


Abb. 4 IR-Spektrum von **38f**

Zwischen 37f und 37g konnte keine Unterscheidung getroffen werden, jedoch möchte ich annehmen, daß 37f vorliegt, da die Dimerisierung von 27 über polare Grenzformen verläuft, die eine Verknüpfung gleichartiger C-Atome wenig wahrscheinlich macht.

Bei der alkalischen Hydrolyse von 37f sollte entweder



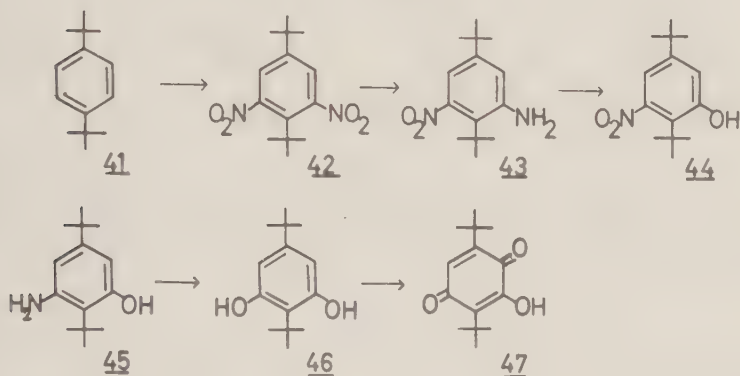
eine Ringöffnung zu 39 oder eine Ringverengung zu 40 erfolgen. Das NMR-Spektrum von 40 in deuteriertem Dimethylsulfoxyd zeigt zwei Methylsignale im Verhältnis 1 : 1. Wegen der geringen Löslichkeit der Carbonsäure konnte über die Lage der weiteren Protonen bisher keine Aussage gemacht werden. Danach bleibt die Konstitution der aus 37f gebildeten Carbonsäure noch offen.

3. 2.5-Di-tert-butylresorcin (46)

Nachdem ich gezeigt habe, daß beim 5-Hydroxy-2-methylchinon (27) in neutraler Lösung zuerst eine Dimerisierung und dann erst mit Lauge eine Ringöffnung stattfindet, untersuchte ich nun die Einwirkung von Alkali auf

tert-Butyl-hydroxychinone. Zunächst prüfte ich die alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinons (47). Hier sollte eine Benzilsäureumlagerung begünstigt sein, da eine Dimerisierung wie beim Chinon 7 durch die zwei tert-Butylgruppen in 1.4-Stellung noch stärker behindert werden sollte.

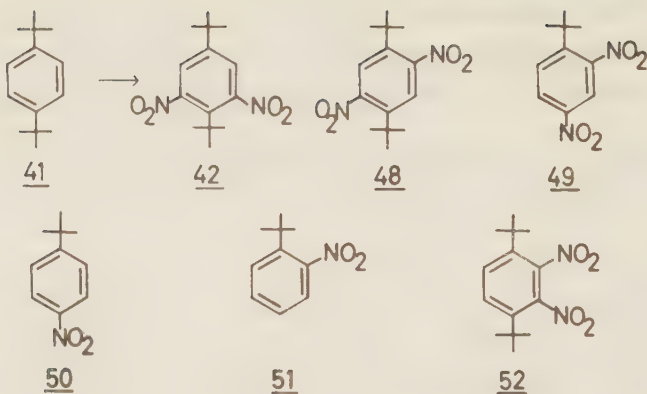
Zum 6-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinon (47) mußte man durch Oxydation des 2.5-Di-tert-butylresorcins (46) gelangen.



Formelschema 2

Die Darstellung des Resorcins 46 wurde in Analogie zur Synthese des Orcins (1) und des 5-tert-Butylresorcins (6) auf folgendem Weg versucht (siehe Formelschema 2)

Die Dinitrierung von p-Di-tert-butylbenzol (41) war schon von D. I. Legge¹¹⁾ bekannt, der dabei die Verbindungen 42, 48, 49, 50 und 51 erhielt. Wie später gezeigt wurde¹²⁾, hatte D. I. Legge die Strukturen 42 und 48 verwechselt. Das 2.6-Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (42) konnte von den übrigen Produkten durch seine Löslichkeit in Petroläther abgetrennt werden. Der Schmelzpunkt liegt zwar um ein Grad höher als der von Legge ange-

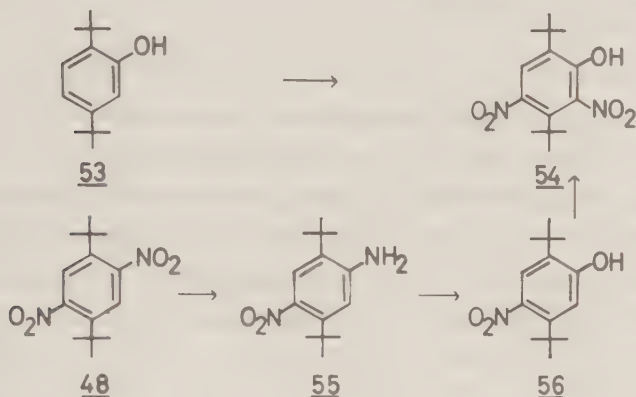


gebene, jedoch enthält solch ein Präparat noch ca. 10 % des 2.5-Isomeren. Für die spektroskopisch reine Verbindung gibt B. M. Wepster¹³⁾ einen um fünfzehn Grad höheren Schmelzpunkt an.

Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in äthanolischer Salzsäure konnte aus 42 das Nitramin 43 erhalten werden, während mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung oder mit Natriumsulfid / Schwefel keine Umsetzung eintrat. Die Anwesenheit einer Aminogruppe in 43 gibt sich an den NH-Schwingungen bei 3413 und 3510/cm (CCl_4) zu erkennen.

Auch bei der Überführung des Nitramins 43 in das Nitrophenol 44 zeigte sich die sterische Hinderung durch die tert-Butylgruppe, denn es gelang nicht, 43 in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure zu diazotieren und zu verkochen. Gab man jedoch in eine unter Rückfluß kochende Suspension des Amins 43 in 25 proz. Schwefelsäure wässriges Natriumnitrit, ein Verfahren, das schon M. S. Carpenter¹⁴⁾ bei der Herstellung von 2.5-Di-tert-butylphenol (53) aus dem entsprechenden Amin angewandt hatte, so konnte in 10proz. Ausbeute 44 gewonnen werden. Das IR-Spektrum zeigt die Hydroxylgruppe bei 3595/cm (CCl_4) und die Nitrogruppe bei 1335 und 1490/cm (KBr) an.

Als Nebenprodukt der Phenoldarstellung fand man bei der Chromatographie das etwas langsamer als 44 wandernde 2-Hydroxy-3.5-dinitro-1.4-di-tert-butylbenzol (54) (Ausb. 2,4 %), das im IR-Spektrum und im Schmelzpunkt mit dem von K.H.Bantel¹²⁾ durch Nitrierung von p-Di-tert-butylphenol (53) erhaltenen 54 übereinstimmt. Die Entstehung kann so erklärt werden,



daß das 2.6 Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (42) noch geringe Mengen 48 enthielt, was den um fünfzehn Grad zu niedrigen Schmelzpunkt erklärt. 48 könnte bei der Reduktion von 42 zu 43 zum Nitramin 55 reduziert worden sein, das dann das Phenol 56 ergäbe. 56 könnte durch überschüssiges Natriumnitrit zu 54 nitriert worden sein. Daß solche Nitrierungen von Phenolen über eine Nitrosozwischenstufe möglich sind und vorwiegend zu o-Nitrophenolen führen, ist bereits von J. Gasparic¹⁵⁾ beschrieben worden.

Da die Verkochung von 43 das Phenol 44 nur in sehr schlechter Ausbeute lieferte (zum großen Teil entstanden teerige Produkte), versuchte man die Diazotierung des schwach basischen Nitramins 43 und die anschließende Verkochung in Eisessig durchzuführen. Dabei sollte sich zunächst das Phenolacetat bilden, das dann mit Alkali zum Phenol 45 zu verseifen wäre. Hierbei konnte neben einigen nicht aufgeklärten Substanzen ein farbloses Produkt isoliert werden,

dem nach dem IR-, NMR- und Massenspektrum sowie der Elementaranalyse die Struktur des 2.3-Dinitro-p-di-tert-butylbenzols (52) zuzuordnen ist. Das NMR-Spektrum von 52 in CCl_4 besteht aus zwei scharfen Signalen bei 1,39 und 7,63 ppm, die im Intensitätsverhältnis 9 : 1 stehen. Daraus kann man schließen, daß beide tert-Butylgruppen wie auch beide Phenylprotonen in ihrem magnetischen Verhalten gleichwertig sind. Nach dem Massenspektrum beträgt das Molekulargewicht wie berechnet 280.

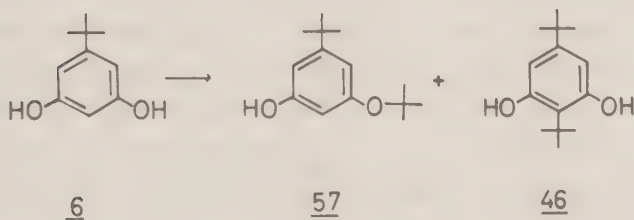
Um nun festzustellen, ob 52 als Nebenprodukt bei der Diazotierung und Phenolverkochung von 43 in Eisessig entstanden ist, oder schon vorher als Verunreinigung des Nitramins 43 vorlag, wurde 42 im Dünnschichtchromatogramm näher untersucht. Dabei konnte neben 42 ein ein wenig schneller laufendes Produkt erkannt werden, dessen R_F -Wert mit dem von 52 übereinstimmt. Auch im Dünnschichtchromatogramm des Nitramins 43 konnte 52 erkannt werden. Das 2.6-Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (42) war also nicht nur mit 48 sondern auch mit 52 verunreinigt. Erst nach der Reduktion von 42 zu 43 konnte das offensichtlich schwerer reduzierbare 52 erhalten werden.

Inzwischen gelang es B. M. Wepster und Mitarb.¹³⁾ 2.3 Dinitro-1.4-di-tert-butylbenzol (52) in 8,0%iger Ausbeute aus dem Nitrierungsgemisch des 2-Nitro-1.4-di-tert-butylbenzols durch fraktionierte Kristallisation abzutrennen. Das von den Autoren beschriebene 52 stimmte mit dem von mir gefundenen Produkt in den physikalischen Eigenschaften überein.

Die Reduktion von 44 mit Raney-Nickel in Methanol lieferte das 2-Amino-6-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (45). Versuche, 45 in das 2.5-Di-tert-butylresorcin (46) umzuwandeln, gelangen nicht, denn sowohl bei der Diazotierung in kalter halb konzentrierter Schwefelsäure als auch in heißer verdünnter Schwefelsäure konnte nur ein braunes Öl gewonnen werden, das wie eine Dünnschichtchromatographische Prüfung zeigte, aus mehreren Produkten bestand, von denen jedoch keines die für das Resorcin 46 zu erwartenden Eigenschaften hatte (keine OH-Bande im IR-Spektrum).

Da es auf dem oben beschriebenen Weg nicht gelungen war, 2,5-Di-tert-butylresorcin (46) zu erhalten, versuchte ich nun zu 46 durch tert-Butylierung des 5-tert-Butylresorcins (6) zu gelangen. Die tert-Butylierung von Phenolen ist ausführlich von J. Pospisil und L. Taimr ¹⁶⁾ untersucht worden, die mit tert-Butanol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Zinkchlorid arbeiten. Als Nebenreaktion beobachteten sie das Auftreten von O-tert-Butyläthern, die besonders leicht mit Zinkchlorid gebildet werden, sich aber im weiteren Verlauf der Reaktion in die stabileren C-Alkylderivate umlagern können.

Setzte man 6 unter Stickstoff mit tert-Butanol und geschmolzenem Zinkchlorid um, so konnten bei der chromatographischen Aufarbeitung neben einem braunen Öl, das nicht weiter untersucht wurde, und dem nicht umgesetzten 6 zwei Reaktionsprodukte A (Ausb. 7,8 %) und B (Ausb. 5,6 %) isoliert werden. Beide Substanzen kristallisierten aus Äther / Pentan in farblosen Nadeln. Nach der Elementaranalyse besaßen A und B die Summenformel $C_{14}H_{22}O_2$, die



sowohl für den tert-Butyläther (57) als auch für das p-Di-tert-butylresorcin (46) zutraf. Eine Zuordnung der beiden Substanzen zu den Formeln 57 und 46 gelang folgendermaßen:

Das IR-Spektrum zeigt für A (Schmp. $125 - 126^\circ$) eine Hydroxylbande bei $3607/\text{cm}$ (CCl_4) an. Substanz B (Schmp. $105 - 106^\circ$) weist zwei Hydroxylbanden bei 3608 und $3656/\text{cm}$ (CCl_4) auf, wie es für OH-Gruppen in o-Stellung zu tert-Butylgruppen charakteristisch ist. So zeigt zum Beispiel 5-Nitro-2-hydroxy-1,4-di-tert-butylbenzol zwei OH-Banden bei 3637 und $3596/\text{cm}$ ¹²⁾.

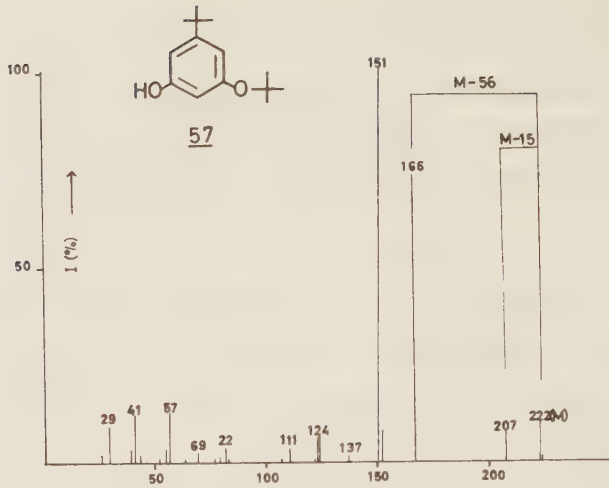


Abb. 5 Massenspektrum von 57

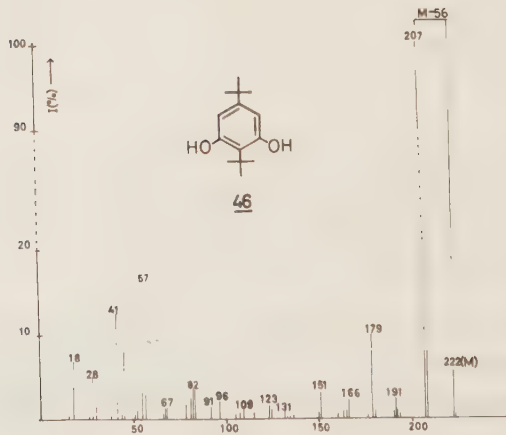
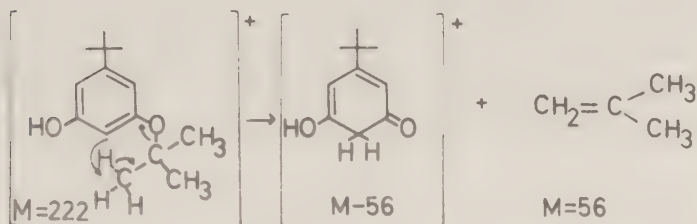


Abb. 6 Massenspektrum von 46

Im Massenspektrum von A (Abb. 5) erkennt man an der Massenanzeige bei $m/e = 166 = M - 56$ die Abspaltung von Isobutylen aus dem Molekölion im Zuge einer Mc Lafferty-Umlagerung, was für einen Äther charakteristisch ist¹⁷⁾.



Das Massenspektrum von B wies dagegen keine Spitze bei $M - 56$ auf, sondern es konnte wie bei den Massenspektren von 43, 44, und 52 eine Massenanzeige von $M - 15$ als intensivste Spitze abgelesen werden. Diese Abspaltung eines Methylradikals ist typisch für C-tert-butylierte Aromaten¹⁸⁾.

Auch das NMR-Spektrum von A spricht für die Struktur des tert-Butyläthers 57. Es zeigt zwei Signale bei 1,13 und 1,32 ppm, ein in drei Linien aufgespaltenes Signal bei 6,45 ppm und ein Dublett bei 6,71 ppm im Intensitätsverhältnis 9 : 9 : 1 : 3. Es ist folgendermaßen zu deuten: Die Signale bei 1,13 und 1,32 ppm entsprechen den beiden tert-Butylgruppen, wobei das nach niederen Feldern verschobene Signal der O-tert-Butylgruppe zukommen dürfte. Das AB-Dublett bei 6,71 ppm muß den olefinischen Protonen neben der tert-Butylgruppe zugeordnet werden. Das olefinische Proton zwischen der Hydroxyl- und der O-tert-Butylgruppe absorbiert bei 6,45 ppm als Triplett, wobei die Kopplung mit $J = 2$ Hz. meta-ständigen Protonen entspricht.

Das Hydroxylproton liegt unter dem Dublett bei 6,71 ppm, was durch H/D - Austausch mit D_2O bewiesen werden konnte.

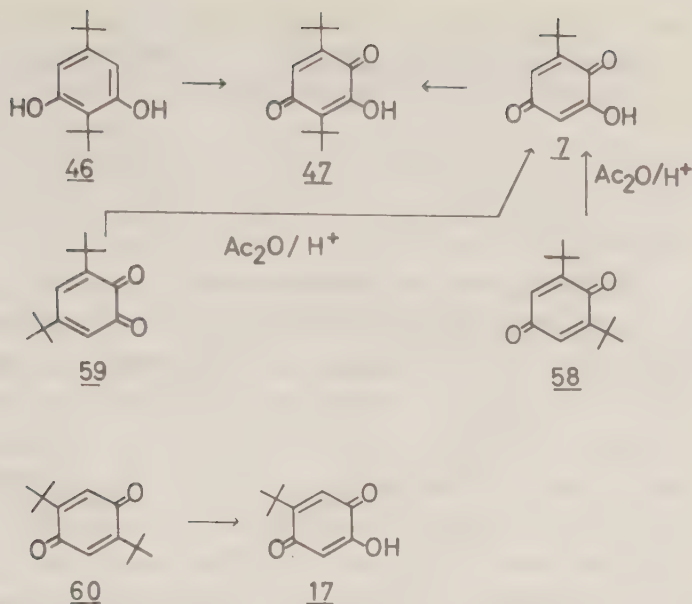
Das NMR-Spektrum von B zeigt die für 2,5-Di-tert-butylresorcin (46) erwarteten Signale bei 1,21 und 1,53 ppm (tert-Butylgruppen), ein scharfes Signal bei 6,35 ppm (zwei gleichwertige aromatische Protonen) sowie ein breites Signal bei 5,07 ppm (zwei OH-Protonen). Auf Grund dieser Daten kann der

Substanz A die Struktur 57, B die Struktur 46 zugeordnet werden. Zunächst unerwartet war, daß 57 an einer Kieselgelsäule wesentlich langsamer eluiert wurde als 46, obwohl man annehmen konnte, daß das O-alkylierte 57 weniger polar sein sollte als das C-alkylierte 46, bei dem beide polaren Phenolgruppen zur Geltung kommen mußten. Anscheinend werden jedoch bei 46 die beiden Hydroxylgruppen durch die benachbarte tert-Butylgruppe so stark abgeschirmt, daß sie bei der Adsorption nicht voll wirksam sein können, während beim tert-Butyläther 57 die eine Hydroxylgruppe nicht beeinträchtigt ist.

4. 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butyl-benzochinon (47)

Läßt man 2.5-Di-tert-butylresorcin (46) in alkalischer Lösung an der Luft stehen, so erhält man nach dem Dünnschichtchromatogramm neben geringen Mengen einer schnell wandernden Substanz praktisch nur ein Produkt, das als das erwartete 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinon (47) identifiziert werden konnte. Das IR-Spektrum zeigt u.a. eine stark assoziierte OH-Bande bei $3339/\text{cm}$ (CCl_4) und eine Carbonylbande bei $1622/\text{cm}$ (KBr). Im UV-Spektrum beobachtet man in methanolischer Lösung zwei Maxima bei 399 und $266\text{ m}\mu$, während die violette alkalische Lösung bei 520, 273 und $237\text{ m}\mu$ absorbiert.

In besserer Ausbeute gewinnt man das Hydroxychinon 47 nach Teuber¹⁹⁾ durch Oxydation mit Fremy'schem Salz. Da jedoch das 5-tert-Butylresorcin (6) und damit auch das p-Di-tert-butylresorcin (46) nur mühevoll über viele Stufen herzustellen sind, wurde das Hydroxychinon 47 noch auf einem anderen Weg hergestellt.

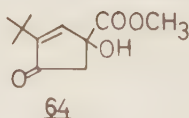
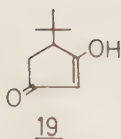
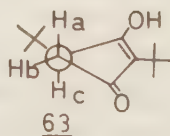
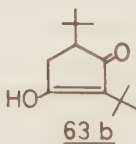
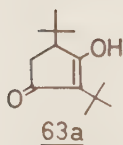


R. Zunker²⁰⁾ beobachtete, daß aus dem 2.6 Di-tert-butylchinon (58) über eine anomal verlaufende Thiele Acetylierung das 6-Hydroxy-2-tert-butylchinon (7) leicht zugänglich ist. Eine solche anomal verlaufende Thiele Acetylierung ist schon von W. Flaig und Mitarb.²¹⁾ beobachtet worden. Sie erhielten aus dem 3.5-Di-tert-butyl-o-chinon (59) das 6-Hydroxy-2-tert-butylchinon (7) und aus dem 2.5 Di-tert-butylchinon (60) das 5-Hydroxy-2-tert-butylchinon (17). Alkyliert man nun 7 mit Dipivaloylperoxyd nach Fieser²²⁾, so erhält man neben dem nicht umgesetzten 7 (Ausb. 55 %) das p-Di-tert-butyl-hydroxychinon (47) in einer Ausbeute von 25 %, das mit dem durch Oxydation von 46 gewonnenen 47 übereinstimmt.

5. Alkalische Zersetzung des 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinons (47)

a) 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (63)

Läßt man das p-Di-tert-butyl-hydroxychinon (47) 12 Std. in wässriger 1 n Natronlauge unter Stickstoff stehen, so wird die anfangs violette Lösung rot-braun. Nach Ansäuern und Extraktion mit Chloroform erhält man eine farblose Substanz, deren Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel $C_{13}H_{22}O_2$ ergeben. Das NMR-Spektrum in Pyridin zeigt drei Signale: zwei scharfe Singulets bei 1,01 und 1,50 ppm und ein ABC-Multipllett zwischen 2,0 und 2,6 ppm. Die Intensitäten verhalten sich wie 9 : 9 : 3. Durch Vergleiche mit anderen NMR-Spektren kann man sagen, daß die tert-Butylgruppe bei 1,01 ppm an einem sp^3 -Kohlenstoffatom gebunden sein muß. Das IR-Spektrum in CCl_4 zeigt zwei Hydroxylbanden bei 3586 und 3515 /cm wie es, wie beim 2.5-Di-tert-butylresorcin (46) schon gezeigt, für Hydroxylgruppen in o-Stellung zu tert-Butylgruppen charakteristisch ist. Außerdem erkennt man im IR noch eine Carbonylbande bei 1730/cm. Nach diesen Ergebnissen muß es sich um das Hydroxy-di-tert-butyl-cyclopentenon 63 handeln, das in den tautomeren Formen 63a und 63b vorliegen kann.



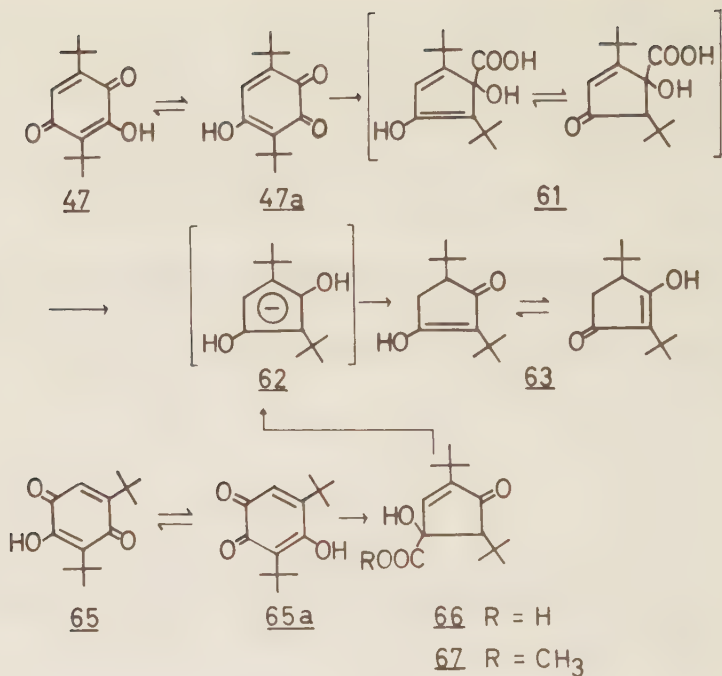
Diese Struktur erklärt auch das Auftreten des ABC-Multipletts, das bei näherer Betrachtung drei verschiedene Kopplungskonstanten zeigt. Die Protonen b und c koppeln mit $J = 4$ Hz. und die Protonen a und c mit $J = 8$ Hz. Die Kopplung der geminalen Protonen a - b konnte nicht genau bestimmt werden. Sie mußte etwa den gleichen Wert besitzen wie die des Cyclopentenoncarbonsäureesters 64, dessen aliphatische Protonen mit $J = 18$ Hz. koppeln (Abb. 8).

Der P_K -Wert von 64 ist in 50proz. Methanol mit 7,65 gegenüber dem von 19 mit 5,35 stark erhöht, was auf die tert-Butylgruppe zwischen den Sauerstoffatomen zurückgeführt wird. Das IR-Spektrum von 19 weist ebenfalls eine Carbonylabsorption bei $1730/\text{cm}$ (CCl_4) auf.

b) Diskussion der Entstehung des 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-ons (5) (63)

Die Entstehung des Hydroxycyclopentenons 63 kann man so erklären, daß 47 in Alkali einer Benzilsäureumlagerung unterliegt. Die zunächst entstehende Hydroxycarbonsäure 63 ergibt bei der Decarboxylierung das mesomeriestabilisierte Cyclopentadiendiol-Anion 62, aus dem durch Protonierung das Hydroxycyclopentenon 63 hervorgeht. Die Carbonsäure 61 konnte trotz schonender Aufarbeitung nicht gefaßt werden.

Dasselbe Hydroxycyclopentenon 63 sollte auch bei der alkalischen Zersetzung des 3-Hydroxy-2.6-di-tert-butylchinons (65) gebildet werden (siehe Formelschema 3). Dabei mußte zunächst die Carbonsäure 66 entstehen, die dann über das gleiche Anion 62 zum Hydroxycyclopentenon 63 decarboxylieren sollte.



Formelschema 3

6. Alkalische Zersetzung des 3-Hydroxy-2,6-di-tert-butylchinons (65)

a) 3-Hydroxy-3-carboxy-1,4-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (66)

3-Hydroxy-2,6-di-tert-butylchinon (65) entsteht nach R. Zunker²⁰⁾ durch thermische Zersetzung des Chinolhydroperoxyds 68.



Rührt man 65 in Alkali, so entfärbt sich die Lösung schon nach 5 Stdn. Man stüert an und extrahiert mit Chloroform. Beim vorsichtigen Einengen der Chloroformlösung fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich beim Umkristallisieren teilweise zum Hydroxycyclopentenon 63 zersetzt. Die neue Verbindung enthält nach dem NMR-Spektrum eine tert-Butylgruppe an einem sp^3 - (1,12 ppm) und eine an einem sp^2 -Kohlenstoffatom gebundene tert-Butylgruppe (1,21 ppm). Bei 2,65 ppm absorbiert ein aliphatisches Proton und das Signal bei 6,88 ppm zeigt ein olefinisches Proton an. Zwei Hydroxylprotonen absorbieren bei 7,35 ppm. Daraus kann man für diese Verbindung nur die Konstitution des 3-Hydroxy-3-carboxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-ons(5) (66) ableiten. Der P_K -Wert in 50 proz. Methanol beträgt 4,67. Auch das IR-Spektrum bestätigt diese Konstitution. Es zeigt in KBr zwei Hydroxylgruppen bei 3430 und 3380 /cm und zwei Carbonylbanden bei 1746 und 1711 /cm an. In CCl_4 erkennt man die Hydroxylbanden bei 3613 und 3524 /cm, während die Carbonylgruppen bei 1746 und 1720 /cm absorbieren. Mit Diazomethan läßt sich 66 zu 67 verestern, dessen IR-, NMR- und Massenspektrum die angenommene Konstitution bestätigen.

Die dünnsschichtchromatographische Untersuchung des Chloroformextraktes der Autoxydationslösung zeigt noch geringe Mengen Hydroxycyclopentenon 63 an.

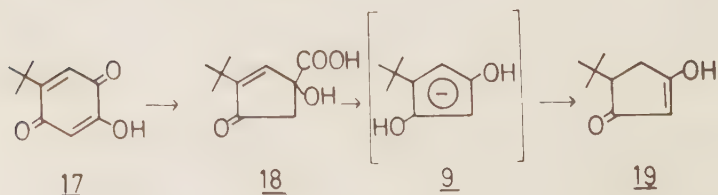
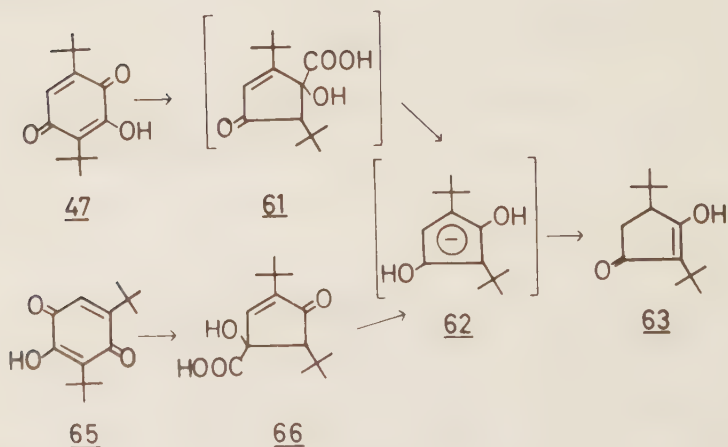
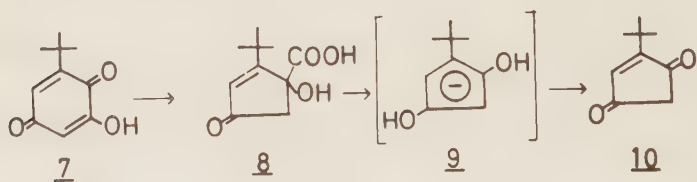
b) 2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (63)

Erhitzt man die Carbonsäure 66 im geschlossenen Rohr auf 140°, so erhält man nach dem Aufarbeiten das Hydroxycyclopentenon 63, das mit dem bei der alkalischen Zersetzung des p-Di-tert-butyl-hydroxychinons (47) gewonnenen 63 identisch ist.

c) Diskussion der Entstehung der Cyclopentenoncarbonsäuren

Bei der alkalischen Zersetzung der Hydroxychinone 17 und 65 konnten die Carbonsäuren 18 und 66, deren Struktur eindeutig an Hand der Spektren er-

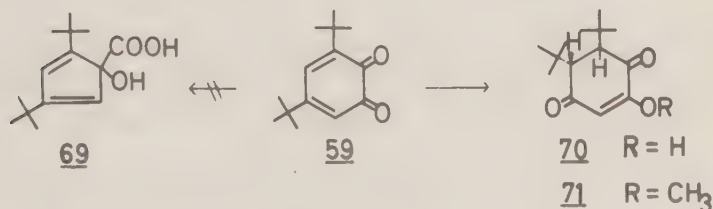
mittelt wurde, gewonnen werden. Bei der alkalischen Zersetzung der Chinone 7 und 47 wurden nicht die erwarteten Carbonsäuren 8 und 61 gefunden, sondern man erhielt nur die Produkte 10 und 63, deren Entstehung man sich durch Decarboxylierung der Carbonsäuren erklären kann. Daher möchte ich auch hier die Carbonsäuren 8 und 61 als Zwischenprodukte annehmen. Offensichtlich bewirkt die olefinisch gebundene tert-Butylgruppe neben der Carboxylgruppe in 8 und in 61, daß diese Carbonsäuren viel leichter decarboxylieren als 18 und 66. Es liegt nahe, die Raumerfüllung und die elektronischen Effekte der tert-Butylgruppe dafür verantwortlich zu machen.



7. Alkalische Zersetzung des 3.5-Di-tert-butyl-o-chinons (59)

a) 4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6) (70)

Da die Benzilsäureumlagerung der beschriebenen Hydroxychinone offensichtlich über die tautomere o-Chinonform verläuft, mußte auch bei o-Chinonen selbst eine Benzilsäureumlagerung möglich sein. Dazu untersuchte ich die alkalische Zersetzung des recht stabilen 3.5-Di-tert-butyl-o-chinons (59), dessen Umlagerung die Cyclopentenoncarbonsäure 69 ergeben sollte.



Läßt man 59 unter Stickstoff in Alkali vier Tage stehen, so erhält man nach dem Aufarbeiten eine farblose Substanz, deren Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel $C_{14}H_{22}O_3$ liefern. Das NMR-Spektrum zeigt fünf Signale bei 0,93, 0,98, 2,81, 6,25 und 7,40 ppm, die im Intensitätsverhältnis 9 : 9 : 2 : 1 : 1 stehen. Die Signale bei 0,93 und 0,98 ppm kommen zwei tert-Butylgruppen zu, die je an einem gesättigten C-Atom gebunden sind. Das verbreiterte Signal bei 2,81 ppm kann zwei aliphatischen Protonen zugeordnet werden. Bei 6,25 ppm absorbiert ein olefinisches Wasserstoffatom und bei 7,40 ppm ein saures Hydroxylproton, was durch H/D-Austausch mit D_2O gezeigt werden kann. Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande bei 1675/cm und eine weitere breite Bande bei 1640/cm. In Chloroform erscheint die Hydroxylbande bei 3395/cm und eine aufgesplittene Carbonylbande mit den Maxima 1668 und 1650/cm. Aus Tab. 1 kann man entnehmen, daß die Carbonylbanden recht gut mit einem konjugierten Cyclohexendion übereinstimmen. Die Lage der Hydroxylbande bei 3395/cm zeigt eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einem Carbonyl-Sauerstoffatom wie in

Tab. 1 Carbonylfrequenzen cyclischer Ketone²⁴⁾

	1706 - 1720/cm
	1684 - 1674/cm
	1663 - 1600/cm
	1745 - 1749/cm
	1750/cm
	1716/cm

2-Hydroxychironen. So absorbiert zum Beispiel in CCl_4 das 6-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinon (47) bei 3339/cm. Mit Diazomethan läßt sich die Verbindung zu einem Äther umsetzen, der durch Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ergibt. Das NMR-Spektrum des Äthers zeigt für die aliphatischen Protonen zwei Signale bei 2,68 und 2,72 ppm.

Nach diesen Ergebnissen enthält die Verbindung:

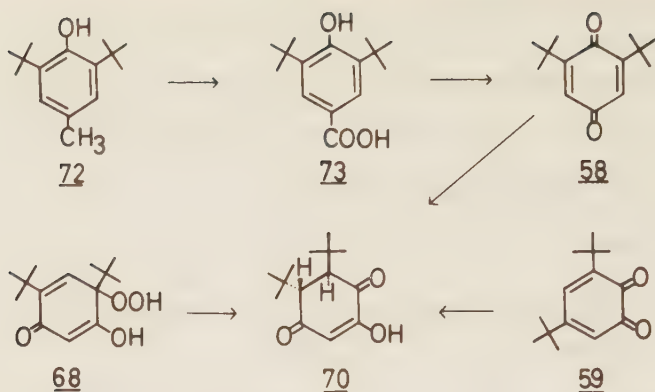
- a) zwei Carbonylgruppen in einem Sechsring
- b) eine saure Hydroxylgruppe, die sich mit Diazomethan veräthern läßt
- c) zwei verschiedene tert-Butylgruppen, die beide an einem gesättigten C-Atom stehen
- d) zwei aliphatische Protonen
- e) ein olefinisches Proton.

Daraus erscheint die Formulierung des 4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dions(3.6) (70) sehr plausibel.

Ein Produkt dieser Konstitution ist von G. R. Yohe und Mitarb.^{24, 25)} bei der Autoxydation von 2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol (72), von 2.6-Di-tert-butylchinon (58) und von 3.5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoesäure (73) in Natronlauge mit Sauerstoff erhalten worden. Auch D. Maaßen²⁶⁾ konnte es bei der alkalischen Zersetzung des Chinolhydroperoxyds 68 erhalten. Das aus dem o-Chinon 59 erhaltene Produkt 70 erwies sich in den Spektren und im Schmelzpunkt mit einer von Maaßen hergestellten Probe als identisch, ebenso der Methyläther 71.

b) Diskussion der Entstehung des 4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dions(3.6) (70)

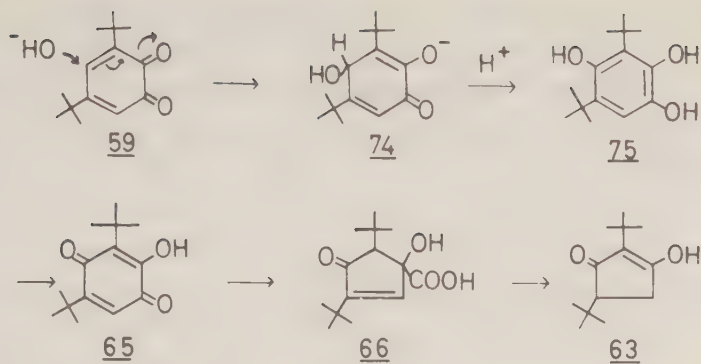
Bei der Betrachtung des Formelschemas 4 fällt auf, daß in allen Fällen eine tert-Butylgruppe in die o-Stellung zur zweiten tert-Butylgruppe wandert. Die Stelle, an der die tert-Butylgruppe ursprünglich stand, ist nachträglich von einem Sauerstoff besetzt. Um einen endgültigen Mechanismus für diese Wanderung der tert-Butylgruppe aufzustellen, mußten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.



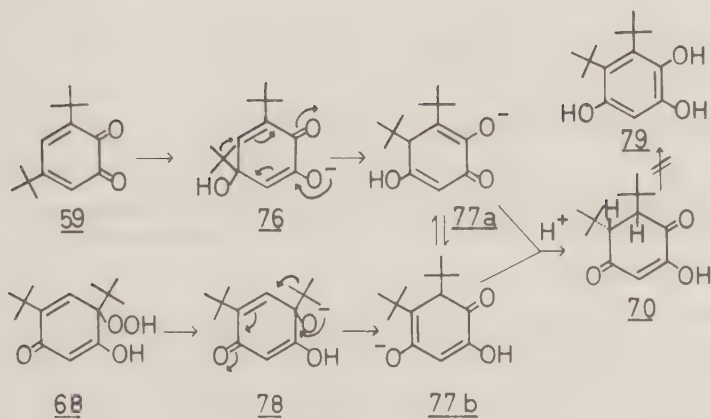
Formelschema 4

Trotzdem möchte ich einen Mechanismus aufstellen, der mir am wahrscheinlichsten erscheint:

Wenn ein OH-Ion das Chinon 59 an der sterisch weniger behinderten Stelle angreifen würde, so müßte das Hydroxychinon 65 gebildet werden, dessen Umwandlung durch Alkali schon gezeigt wurde. Das ist jedoch nicht der Fall, denn weder 65 noch die Carbonsture 66 bzw. deren Decarboxylierungsprodukt 63 konnten dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Man muß daher annehmen, daß die Hydroxylgruppe an ein mit einer tert-Butylgruppe gebundenes C-Atom angreift, wobei aus 59 und 68 ein Chinol 76 bzw. 78 entsteht, das sich dann über das Tautomerenpaar 77a und 77b zu 70 umlagert. Etwas anders verläuft die Umlagerung des 2.6-Di-tert-butylchinons (58), da es hier bei der Deutung der Entstehung von 70 einer 1-4-Wanderung der tert-Butylgruppe bedarf. Die tautomere aromatische Struktur 79 ist, da sie eine ziemlich ebene Anordnung verlangt, durch die vier benachbarten Substituenten, vor allem durch die zwei ortho-ständigen tert-Butylgruppen, so sehr destabilisiert, daß die Molekel ausschließlich die nicht ebene Diketonform 70 mit trans-ständigen tert-Butylgruppen einnimmt.

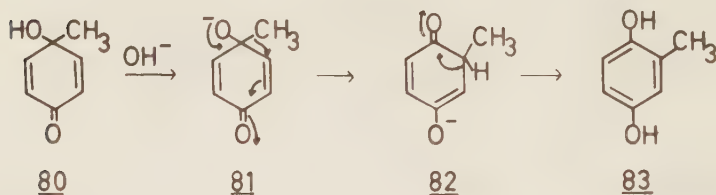


Formelschema 5



Formelschema 6

Im Prinzip ist die anionische Wanderung von Alkylgruppen bei der Dienon-Phenolumlagerung von Chinolen nicht neu^{27, 28)}. So konnten zum Beispiel S. Goodwin und B. Witkop²⁸⁾ am Beispiel des p-Toluchinols 80 in Alkali eine Umlagerung zum Methylhydrochinon 83 beobachten, die sie wie folgt formulierten:



8. Alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (7)

a) Bildung der Verbindungen 10, 11, 14, 15, 16.

Es wurde nun versucht, ob sich bei der alkalischen Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (7) nicht doch eine durch Benzilsäureumlagerung entstandene Hydroxycarbonsäure isolieren ließe. Das Chinon 7 wurde acht Tage in wässriger 1 n KOH unter Stickstoff stehen gelassen, dann säuerte man vorsichtig an und extrahierte zunächst mit Chloroform, danach mit Äther. Untersuchte man den Chloroformextrakt im Dünnschichtchromatogramm, so konnten durch Vergleich mit den von Bormann gefundenen Substanzen die Verbindungen 10, 11, 14 und 16 neben dem nicht umgesetzten 7 erkannt werden. Beim Einengen der ätherischen Lösung fiel eine farblose Verbindung aus, die mit dem von Bormann hergestellten 15 übereinstimmte.

b) 2.5-Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten (1)-on(3) (86)

Versetzt man die ätherische Mutterlauge von 15 mit Diazomethan, um die eventuell entstandene Cyclopentenoncarbonsäure zu verestern und so vor weiterer Decarboxylierung zu schützen, so erhält man bei der Chromatographie eine farblose Substanz, deren Summenformel auf Grund des Massenspektrums und der Elementaranalyse zu $C_{11}H_{16}O_5$ bestimmt wird. Das NMR-Spektrum zeigt sechs Signale bei 1,28, 2,62, 2,68, 3,85, 3,91 und 6,21 ppm mit den relativen Intensitäten 9 : 1 : 1 : 3 : 1 : 1 (Abb. 7). Diese Daten lassen sich in folgender Weise deuten:

Bei 1,28 ppm absorbiert eine an einem ungesättigten C-Atom stehende tert-Butylgruppe. Die beiden bei 2,62 und 2,68 ppm absorbierenden aliphatischen Protonen zeigen ein AB-Spektrum mit der für geminale Protonen charakteristischen Kopplung von $J = 19$ Hz. Die Signale bei 3,91 und 6,21 ppm müssen Hydroxylprotonen zugeordnet werden, was durch H/D-Austausch mit D_2O gezeigt wurde. Bei 3,85 ppm absorbieren die Wasserstoffatome der Methoxylgruppe. Das IR-Spektrum zeigt in KBr zwei Carbonylbanden bei 1722 und 1700/cm; in CCl_4 erkennt man zwei Hydroxylgruppen bei 3522 und 3472/cm und zwei Carbonylgruppen bei 1740 und 1721/cm. Nach diesen Ergebnissen muß es sich um den Cyclopentendioncarbonsäureester 86 handeln.

Die neben der Carbonylgruppe stehenden Methylenprotonen des Esters 86 absorbieren an ähnlicher Stelle (2,62 und 2,68 ppm) wie die Methylenprotonen des von Maaßen⁵⁾ hergestellten Cyclopentencarbonsäureesters 64, die ebenfalls ein AB-Spektrum bei 2,68 und 2,82 ppm mit der Kopplung $J = 18$ Hz. zeigen (Abb. 8).

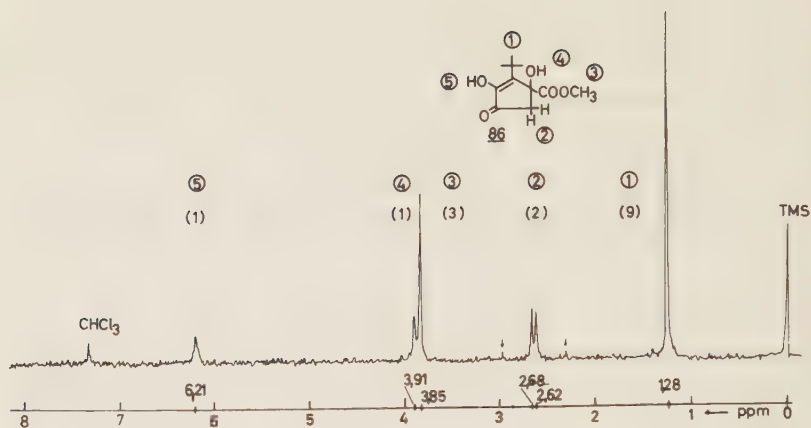


Abb. 7 NMR-Spektrum von **86** in CDCl₃

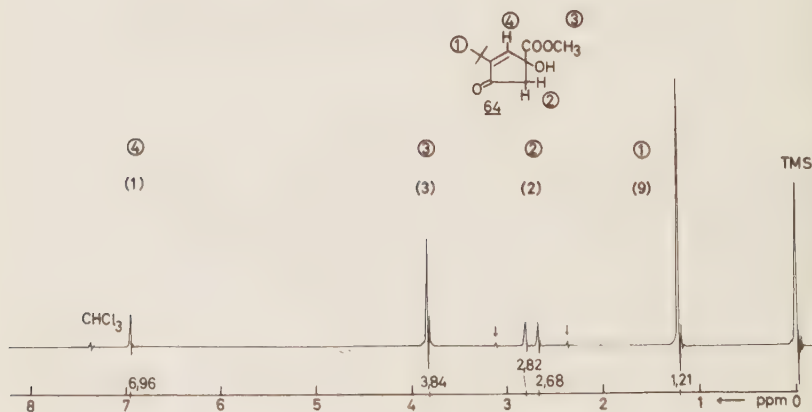
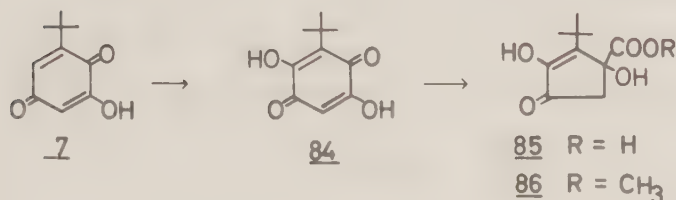


Abb. 8 NMR-Spektrum von **64** in CDCl₃

c) Diskussion der Entstehung des 2.5-Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten(1)-ons(3) (86)



Die Entstehung der dem Carbonsäureester 86 zu Grunde liegenden Säure 85 kann man so verstehen, daß das Chinon 7 in alkalischer Lösung zum 3.6-Di-hydroxy-2-tert-butylchinon (84) hydroxyliert wird. 84 kann dann eine Benzilsäureumlagerung eingehen. Daß solche Hydroxylierungen in Alkali möglich sind, ist schon am Beispiel des Thymohydroxychinons (87) gezeigt worden²⁹⁾, das zu 88 hydroxyliert wird.



Auch eine Benzilsäureumlagerung von solchen Dihydroxychinonen ist schon beobachtet worden. So konnten F. Corbett und A. G. Fook³⁰⁾ kürzlich bei der alkalischen Zersetzung von 87 Produkte isolieren, auf Grund deren Entstehung sie eine Hydroxycyclopentandion-carbonsäure als Zwischenprodukt annahmen.

9. Alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (7)

in gepufferter Lösung

a) Darstellung der Chinone 13 und 14

6-Hydroxy-2-tert-butylchinon (7) wurde nach der Methode von Fieser⁶⁾ in mit Na_2HPO_4 -gepufferter 0,1 n Natronlauge drei Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Chloroform erkennt man im Dünnschichtchromatogramm sieben gelbe Zonen, die auf Dünnschichtplatten mit Chloroform / 3 % Aceton als Fließmittel getrennt wurden. Von den beiden schnellsten Zonen konnten nur 0,6 mg bzw. 2,0 mg isoliert werden, so daß eine vollständige Konstitutionsaufklärung noch nicht vorgenommen werden konnte.

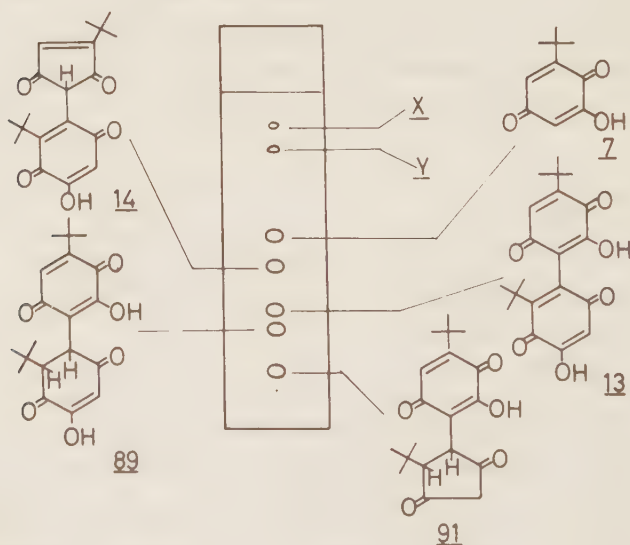
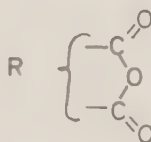
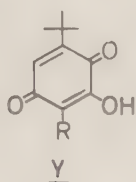


Abb. 9 Dünnschichtchromatogramm der bei der Zersetzung von 7 in gepufferter Lösung entstandenen Produkte
(Fließmittel: CHCl_3 / 3 % Aceton)

Da sie sich auf der Platte mit Ammoniak violett anfärben ließen, muß es sich bei beiden Verbindungen um Hydroxychinone, die neben der Hydroxylgruppe substituiert sind, handeln.

Das am schnellsten laufende X zeigte im Massenspektrum einen Molekülpeak bei 250.

Von dem etwas langsamer laufenden Y wurde im Massenspektrum eine Massenanzeige bei 390 beobachtet. Das UV-Spektrum zeigte in Methanol zwei Maxima bei 440 - 450 m μ und bei 264 m μ und in Alkali bei 510 - 520 m μ und bei 268 m μ . Im IR-Spektrum (KBr) erkennt man im Carbonylbereich Banden bei 1848, 1820, 1766, 1687 und 1667/cm und eine Hydroxylgruppe bei 3230/cm. Die Carbonylbanden bei 1848 und 1820/cm sind charakteristisch für ein Säureanhydrid. Offensichtlich hat Y die Konstitution eines



Hydroxychinons das neben der Hydroxylgruppe mit einem Rest R verbunden ist, der eine Säureanhydridgruppierung besitzt.

Als dritte Zone wandert das nicht umgesetzte 7. Dann folgen die schon aus der Arbeit von D. Bormann⁴⁾ bekannten Chinone 14 und 13.

b) 6-Hydroxy-2-tert-butyl-4-[4-hydroxy-2-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6)-yl -benzochinons(1.4) (82)

Die sechste Zone färbt sich mit Ammoniak violett. Ihr Inhaltsstoff wird durch erneute präparative Dünnschichtchromatographie gewonnen, da eine Reinigung

an einer Kieselgelsäule nicht möglich war, weil hierbei Zersetzung eintrat.

Nach der Elementaranalyse und dem Massenspektrum mußte es sich um eine Substanz handeln, die zwei Wasserstoffatome mehr besitzt als das dimere Dichinon 13. Im Massenspektrum ist neben dem Molekülpeak ein bei Chinonen oft beobachteter $M + 2$ Peak zu sehen. Das NMR-Spektrum (Abb. 10) zeigt

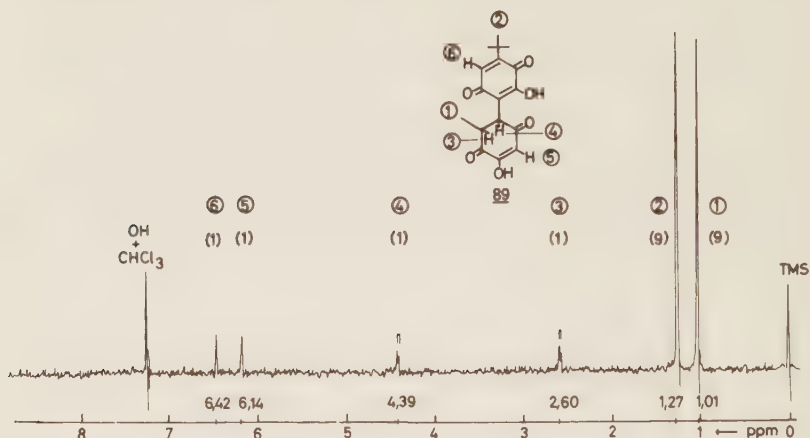
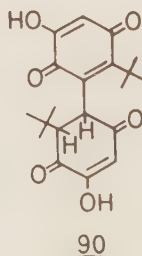
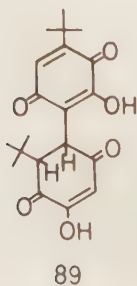


Abb. 10 NMR-Spektrum von 89

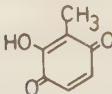
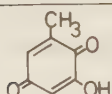
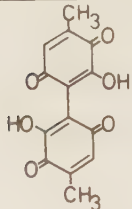
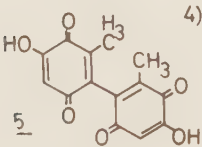
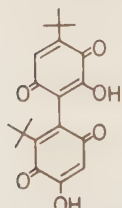
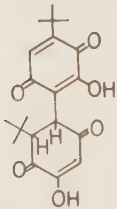
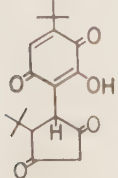
neben den tert-Butylgruppen bei 1,01 und 1,27 ppm zwei olefinische Protonen bei 6,14 und 6,42 ppm. Außerdem erkennt man zwei miteinander koppelnde Protonen bei 2,60 und 4,39 ppm ($J = 2$ Hz.). Nach diesen Ergebnissen handelt es sich entweder um ein o.p.-verknüpftes- oder ein o.o.-verknüpftes Chinon (89 oder 90).



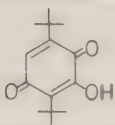
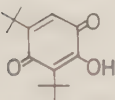
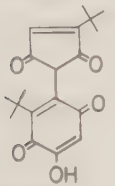
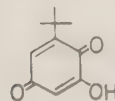
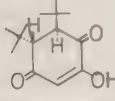
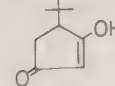
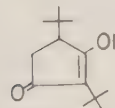
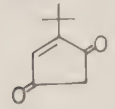
Auf Grund der NMR - Spektren konnte man nicht entscheiden, welche der beiden möglichen Strukturen die Verbindung besitzt. Eine Zuordnung konnte durch die UV - Spektren getroffen werden. Aus den Arbeiten von W. Flaig und J. Chr. Salfeld³¹⁾ ist bekannt, daß die Absorptionsmaxima der Chinone sehr stark von der Stellung der Substituenten beeinflusst werden. Die Autoren fanden, daß Hydroxybenzochinone-(1.4) mit einem Alkylsubstituenten in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe längerwellig absorbieren als solche, die den Alkylsubstituenten in 2- oder 3-Stellung tragen. In alkalischer Lösung sind die Hydroxychinone mit einem Substituenten in o-Stellung zur OH-Gruppe violett gefärbt, während die anderen Chinone eine blutrote Farbe zeigen.

Da das Chinon in Alkali violett ist und bei 520, 332 und 270 m μ absorbiert, liegt es in der o.p - verknüpften Form 89 vor. Das in Alkali neu auftretende Maximum bei 332 m μ ist charakteristisch für ein Cyclohexendion.

Tab. 2 UV-Spektren einiger Verbindungen

		in 0,2 n methanol. KOH		
		Max.	L.M.	
	31)	255 (15000) 396 (1450)	CHCl ₃	
	31) <u>3</u>	268 (16000) 380 (750)	CHCl ₃	221 (14000) 494 (1900) 277 (18800)
	31)	266 (26900) 404 (2500)	CH ₃ OH	267 (24000) 530 (3400)
	4) <u>5</u>	271 (25400) 387 (1300)	CH ₃ OH	222 (35800) 496 (4000) 280 (18000)
	4) <u>13</u>	269 (27000) 392-382 (1600)	CH ₃ OH	273 (15000) 487 (2900)
	<u>89</u>	268 (10200) 396 (1080)	Dioxan	270 *) (12000) 332 (10000) 520 (1500)
	<u>91</u>	252 (23000) 415 (1100)	CH ₃ OH	265 (18000) 525 (900)

*) in Dioxan/NH₃

		Max.	L.M.	Q2n methanol. KOH	
	<u>47</u>	266 (12800) 399 (960)	CH ₃ OH	237 (16800) 273 (7300)	520 ^{xxx)} (1350)
	20) <u>65</u>	260 (15200) 390 (900)	C ₆ H ₁₂	258 (11250) 517 (1620)	xxx)
	4) <u>14</u>	232 (13900) 270 (13200) 394 (1000)	CH ₃ OH	224 (20900) 270 (9100) 492 (1800)	
	4) <u>7</u>	267 (11200) 383 (900)	CH ₃ OH	272 (8100) 483 (1500)	
	<u>70</u>	282 (10000)	CH ₃ OH	239 (8000) 334 (10000)	
	<u>19</u>	255 (1750)	CH ₃ OH	252 (2700)	
	<u>63</u>	253 (1100)	CH ₃ OH	265 (1400)	
	4) <u>19</u>	222 (8000) 303 (600) 370-380 (30)	CH ₃ OH		

xxx) in 1,0n NaOH

xxx) in 0,1n NaOH

Zum Beispiel zeigt das schon erwähnte Di-tert-butyl-hydroxy-cyclohexendion 70 in Methanol ein Maximum bei 282 m μ und in Alkali zwei Maxima bei 334 und 239 m μ (Abb. 11 u. Abb. 17).

Auch das IR - Spektrum von 89 zeigt die für ein Cyclohexendion charakteristischen Banden. In KBr erscheinen die Hydroxylbande bei 3377 /cm

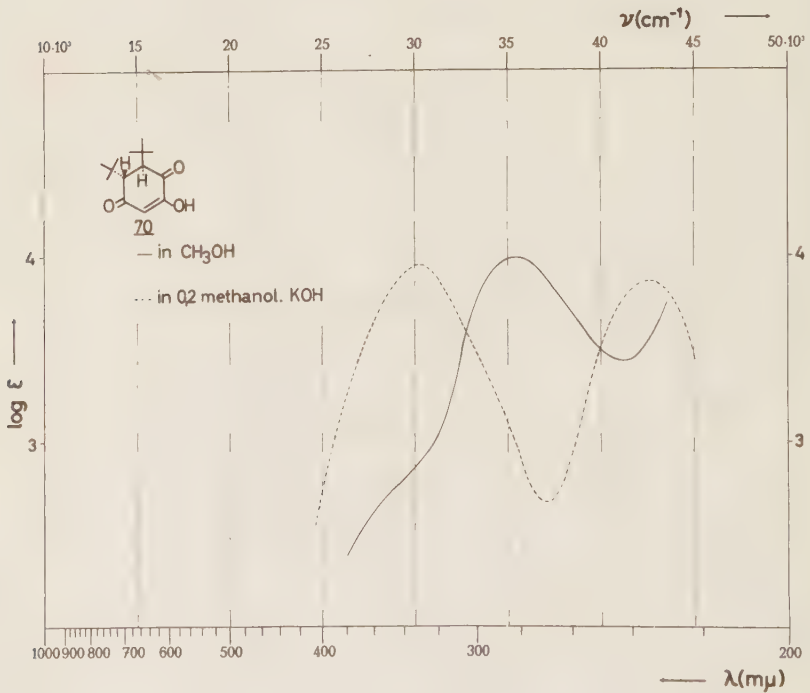


Abb. 11 UV - Spektrum von 70

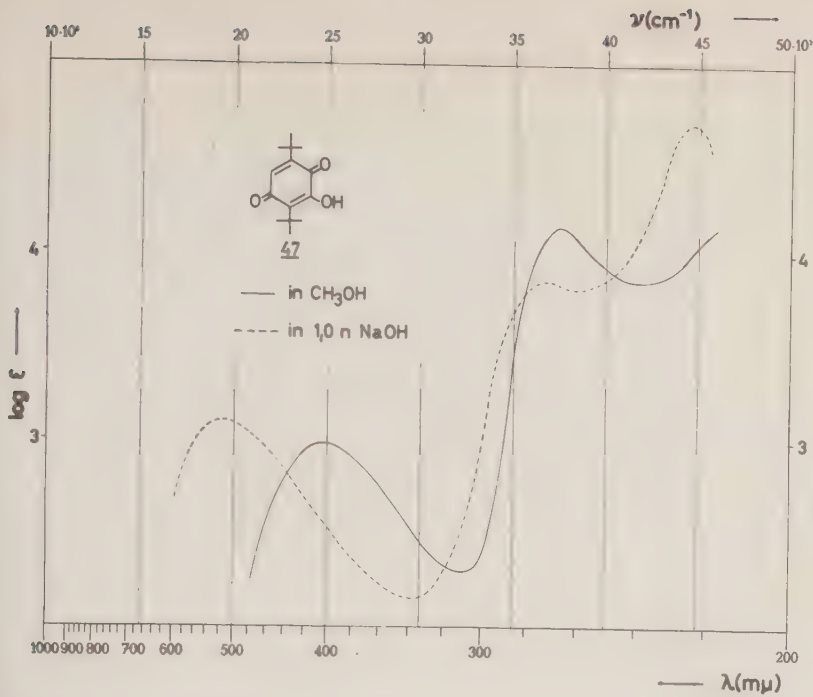


Abb. 12 UV-Spektrum von **47**

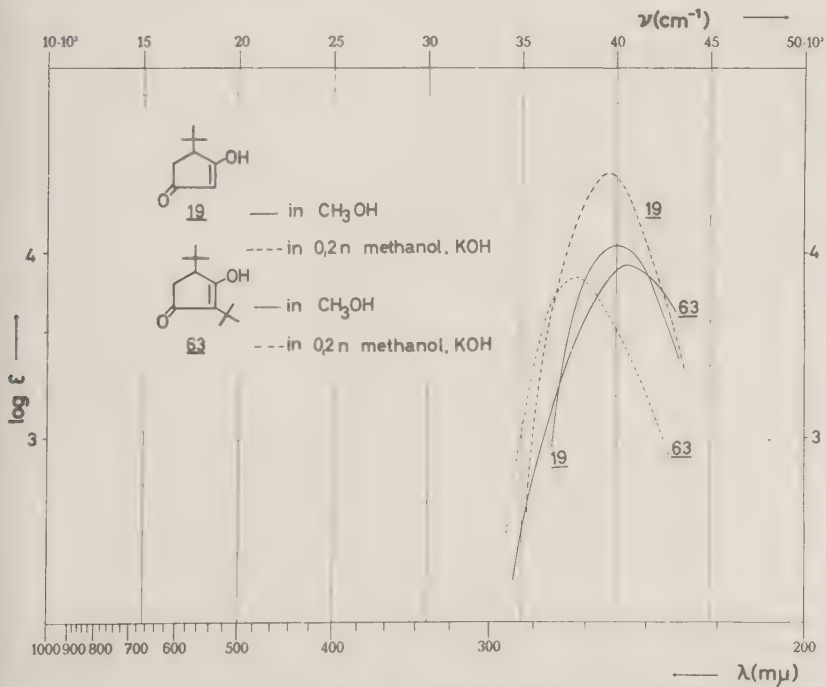


Abb. 13 UV-Spektrum von **19** und **63**

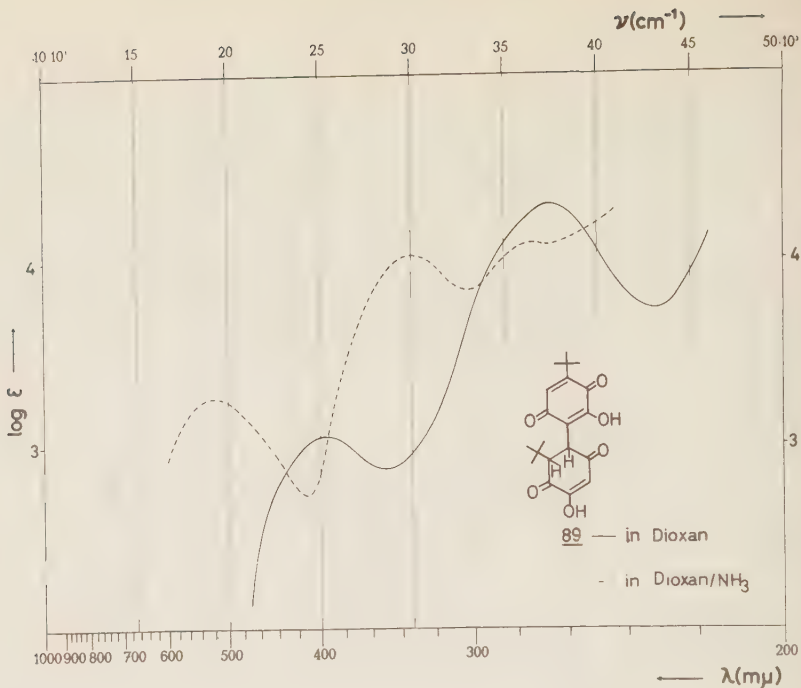


Abb. 14 UV - Spektrum von 89

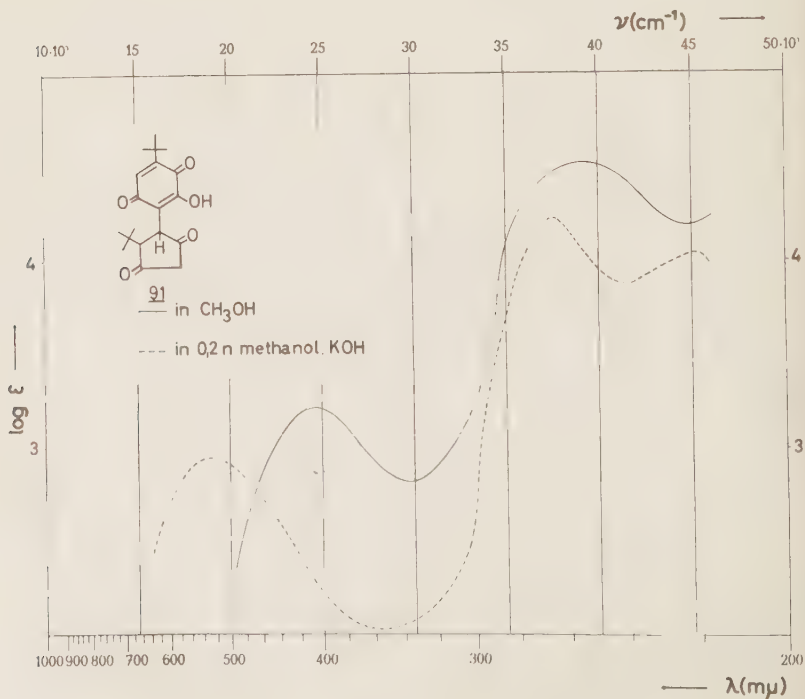


Abb. 15 UV - Spektrum von 91

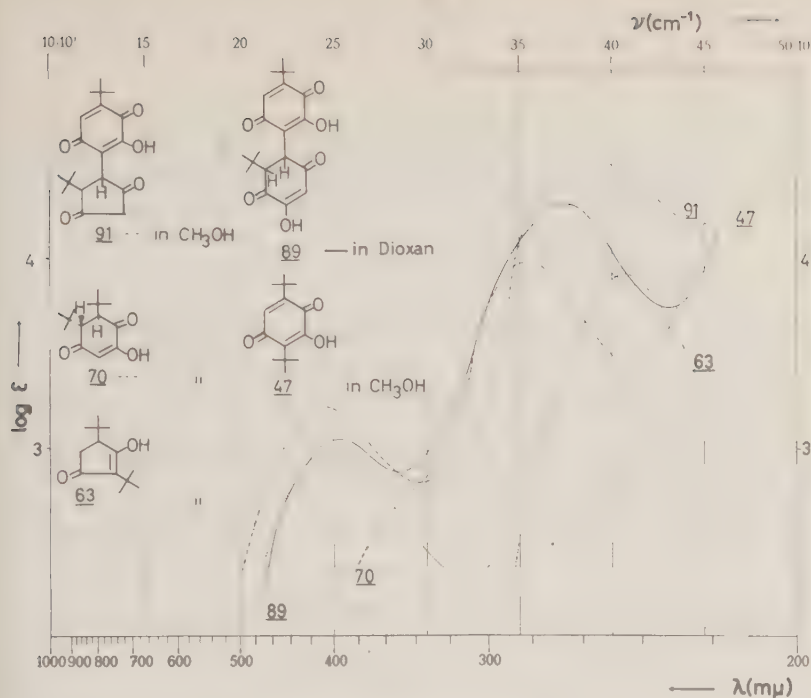


Abb. 16 UV - Spektrum von 47, 63, 70, 89 und 91

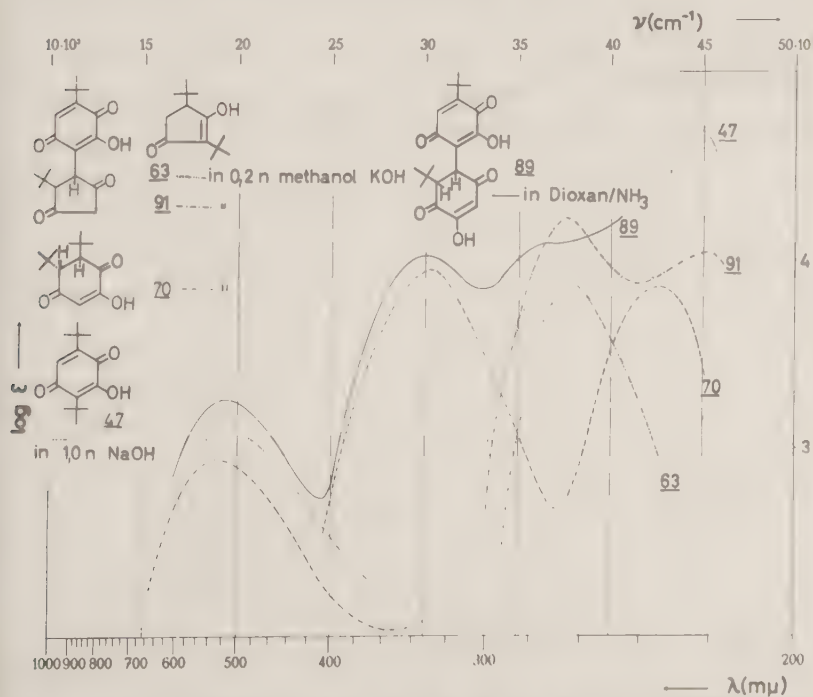
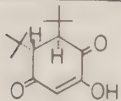
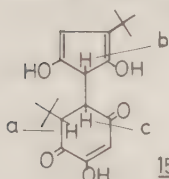
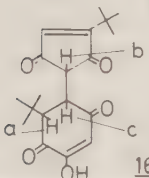
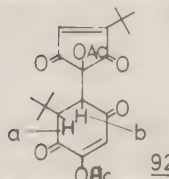
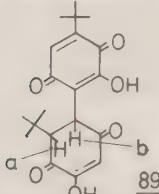
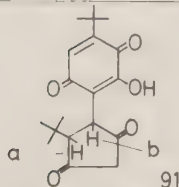


Abb. 17 UV - Spektrum von 47, 63, 70, 89 und 91 in alkalischer Lösung

und die Carbonylbanden bei 1665 und 1656 /cm, während sie beim Hydroxycyclohexendion 70 bei 3400, 1675 und 1640 /cm zu sehen sind.

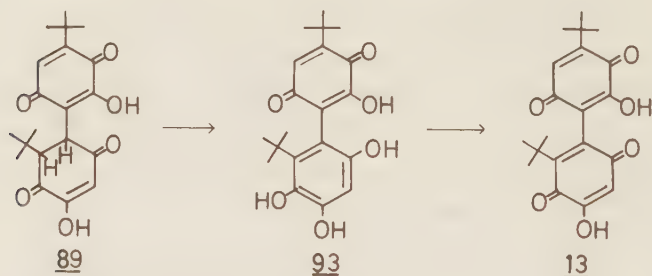
Betrachtet man das NMR - Spektrum von 89 (Abb. 10), so fällt auf, daß die aliphatischen Protonen sich in ihrer Absorption mit $\Delta\delta = 1,79$ viel stärker unterscheiden als die entsprechenden Protonen in 69 ($\Delta\delta=0$). Um nun festzustellen, welchem der beiden Protonen man das Signal bei 2,60 und welchem Proton man das Signal bei 4,39 ppm zuordnen muß, wurden die Spektren ähnlicher Verbindungen herangezogen. Vergleicht man 89 mit dem Hydroxycyclohexendion 70, so müßte das an dem mit der tert-Butylgruppe gebundenen C - Atom stehende Proton im NMR an etwa der gleichen Stelle absorbieren wie die aliphatischen Protonen des Cyclohexendions 70. Man kann diesem Proton die Absorption bei 2,60 ppm zuordnen. Das nach niederen Feldern verschobene Signal bei 4,39 ppm kommt dem Proton zu, das an der Verknüpfung mit dem Sechsring steht, was gut mit dem Diacetat 92 übereinstimmt (Tab. 3). Offensichtlich besorgen die benachbarten Sauerstoffatome des angegliederten Ringes die Verschiebung wie auch in etwas geringerem Maße bei 15, 16 und 91.

Tab. 3 NMR - Daten einiger Verbindungen (ppm)

	L.M.	Absorbt d. aliph.Prot.	
 <u>70</u>	CDCl ₃	2,81	0
 <u>15</u>	Pyridin	Ha 2,81 Hb 3,20 Hc 3,63	$\Delta \delta_{a-b} = 0,94$ $\Delta \delta_{a-c} = 0,82$ $\Delta \delta_{b-c} = 0,43$
 <u>16</u>	CDCl ₃	Ha 2,43 Hb 3,04 Hc 3,62	$\Delta \delta_{a-b} = 0,61$ $\Delta \delta_{a-c} = 1,19$ $\Delta \delta_{b-c} = 0,58$
 <u>92</u>	CDCl ₃	Ha 2,45 Hb 4,06	$\Delta \delta_{a-b} = 1,51$
 <u>89</u>	CDCl ₃	Ha 2,60 Hb 4,39	$\Delta \delta_{a-b} = 1,79$
 <u>91</u>	(CD ₃) ₂ CO	Ha 2,63 Hb 3,57	$\Delta \delta_{a-b} = 0,94$

c) Umwandlung von 89 in das dimere Dichinon 13

Erhitzt man 89 in Methanol mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man ein Chinon, das im IR - Spektrum, Mischschmp. und R_F -Wert mit dem dimeren Dichinon 13 übereinstimmt. Diese Umwandlung ist als Tautomerie mit 93



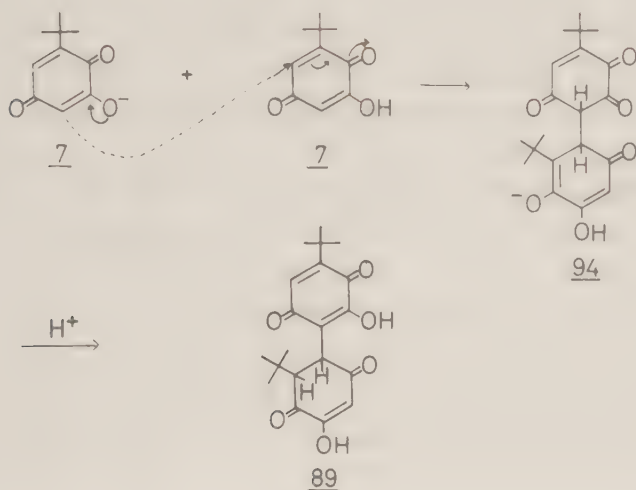
und dessen Luftoxydation zu deuten. Sie ist erstaunlich, konnte doch unter den gleichen Bedingungen 16 nicht in 14 umgewandelt werden.



In alkalischer Lösung läßt sich 89 nicht weiter umlagern.

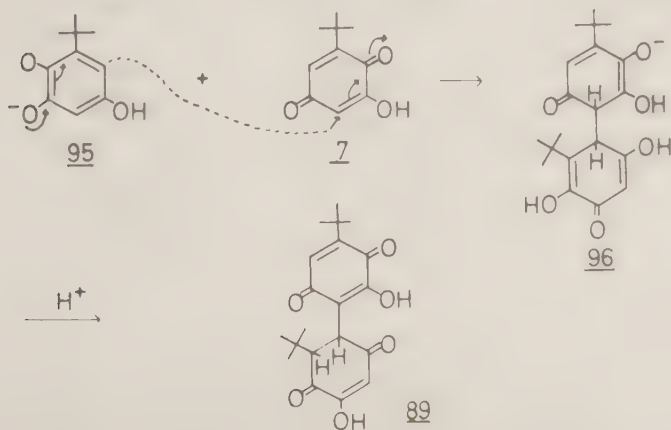
d) Diskussion der Entstehung des Chinons 89

Die Bildung von 89 kann man sich so vorstellen, daß sich das Anion des Hydroxychinons 7 an ein zweites Chinonmolekül addiert. Formuliert man die o.p-Verknüpfung als 1.4-Addition des Anions an die 3-Stellung des



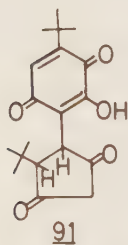
Formelschema 7

Hydroxychinons 7, so gelangt man zu dem im Formelschema 7 gezeigten Reaktionsablauf. Auch eine Addition des Hydroxyhydrochinon-Anions 95 an 7 und anschließende Oxydation ist denkbar.



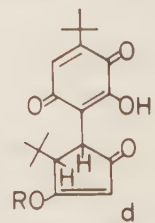
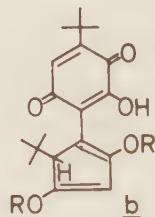
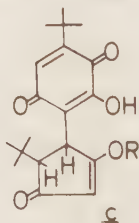
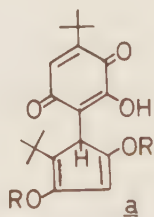
e) 6-Hydroxy-2-tert-butyl-5-[2-tert-butyl-cyclopentandion(3.5)-yl] -
benzochinon (1.4) (91)

Die am langsamsten laufende sechste Zone, die sich mit Alkali violett färbt, wird nochmals chromatographiert. Das Massenspektrum und die Elementaranalyse liefern die Summenformel $C_{19}H_{24}O_5$. Das UV - Spektrum zeigt in Methanol zwei Maxima bei 415 und 252 m μ , in Alkali bei 525 und 265 m μ . Diese Absorption und die Summenformel sprechen für die Verknüpfung eines Hydroxychinons mit einem Fünfring in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Das IR-Spektrum in CCl_4 zeigt eine assoziierte Hydroxylgruppe bei 3386 /cm und zwei Carbonylbanden bei 1766 und 1729 /cm. In KBr sind zwei Carbonylbanden bei 1663 und 1637 /cm zu sehen. Das NMR - Spektrum in Hexadeuteroacetone zeigt zwei tert-Butylgruppen bei 0,95 und 1,25 ppm. Bei 2,63 und 3,57 ppm absorbieren zwei zu Dubletts aufgespaltene Wasserstoffatome ($J = 3$ Hz.). Drei weitere Protonen absorbieren bei 3,78 ppm, und bei 6,07 ppm ist ein olefinisches Proton zu sehen. Nach diesen Ergebnissen kann man dem Chinon die Struktur 91 zuordnen.



91 R = H

97 R = CH₃



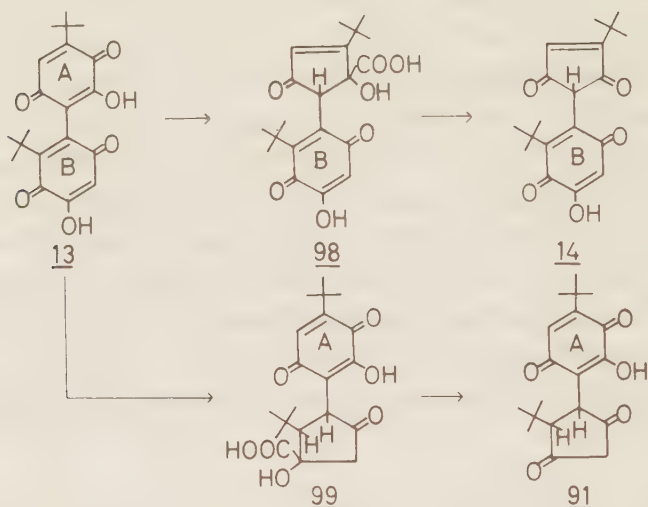
Aus der Tabelle 3 entnimmt man, daß der am verbrückten C-Atom des Fünfrings gebundene Wasserstoff bei 3,57 ppm absorbiert, während das benachbarte aliphatische Proton bei 2,63 ppm auftaucht.

Im IR-Spektrum müßte man für den Cyclopentandionring zwei Carbonylbanden um 1740 /cm erwarten. Diese wurden auch bei der Messung in CCl_4 gefunden (1766 und 1729 /cm). In KBr fehlen sie jedoch; man sieht nur die beiden Chinoncarbonylbanden bei 1663 und 1637 /cm. Daraus kann man entnehmen, daß 91 in festem Zustand die Cyclopentadien-diol-Gruppierung (a oder b) besitzt. Auch in Pyridin liegt 91 in einer anderen Strukturform vor, was durch das NMR-Spektrum gezeigt wird, bei dem die beiden Methylenprotonen fehlen. Da man die beiden anderen aliphatischen Protonen erkennt, kann man annehmen, daß 91 in Pyridin in den enolischen Formen c und d vorliegt. Um dieses zu beweisen, wurde 91 in Methanol mit einigen Tropfen Salzsäure erhitzt. Dabei sollten die Methyläther 97c und 97d entstehen. Leider konnte ich die entstandenen Produkte jedoch nicht ganz sauber erhalten.

Im IR - Spektrum fehlt die für ein konjugiertes Cyclopentenon zu erwartende Carbonylbande (1716 /cm). Das NMR - Spektrum zeigt für die tert-Butylgruppen zwei Signale bei 1,01 ppm und 1,31 ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 3. Weiter sieht man zwei Methylgruppen bei 3,80 und 3,92 ppm und zwei olefinische Protonen bei 5,52 und 6,51 ppm. Auf Grund dieser Daten möchte ich annehmen, daß ein Gemisch der beiden Diol - Äther 97a und b vorliegt.

f) Diskussion der Entstehung des Chinons 91

Nach Bormann ⁴⁾ entsteht in Alkali aus dem dimeren Dichinon 13 unter Ringverengung 14.

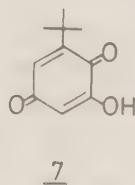
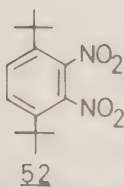
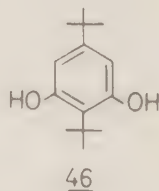
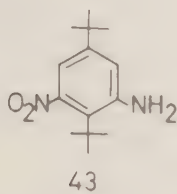
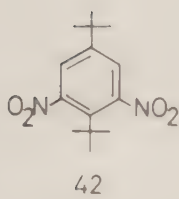


Es liegt nahe, die Ringverengung als Benzilsäureumlagerung des Sechsringes A zu formulieren. Es müßte aber auch eine Benzilsäureumlagerung am Ring B möglich sein. Dabei müßte dann 91 entstehen.

Diese Vermutung wurde bestätigt, denn beim Stehenlassen des Chinons 13 in Alkali erhält man neben 14 auch das Chinon 91. Man kann annehmen, daß der Ring B sich zu der Carbonsäure 99 umlagert, die dann über das mesomeriestabilisierte Cyclopentadiendiol-Anion analog 62 zu 91 decarboxyliert.

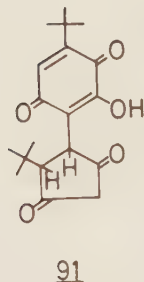
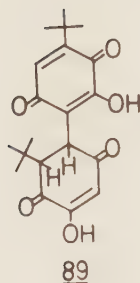
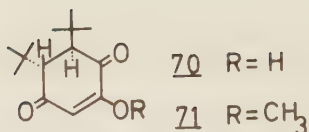
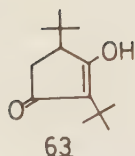
10. Diskussion der Massenspektren

Aus der Literatur¹⁸⁾ ist bekannt, daß tert-Butyl-substituierte Aromaten als Hauptbruchstück den M-15-Peak zeigen. So wird zum Beispiel aus tert-Butylbenzol zunächst ein Methylradikal abgespalten. Durch weitere Abspaltung von Äthylen kommt man zum Tropyliumion. Bei den Massenspektren der Verbindungen 42, 43, 46, 52 und 7 konnte ein solcher Zerfall festgestellt werden.



Tert-Butyläther dagegen zeigen ein M-56-Fragment, was wie bereits schon beim O-tert-Butylresorcin 57 erwähnt, einer Abspaltung von Isobutylen im Zuge einer Mc Lafferty-Umlagerung entspricht¹⁷⁾ (Abb. 5).

Bei den Verbindungen 63, 70, 71, 89 und 91 sollte man eine M-15-Anzeige erwarten.



Das Massenspektrum von 63 (Abb. 18) zeigt jedoch als Hauptfragment neben einem M-15-Bruchstück eine M-56-Spitze.

Das Chinon 91 weist als Hauptbruchstück eine Spitze bei 234 auf (Abb. 19), die durch Eliminierung eines Mols Isobutylens und anschließenden Verlust eines CH₂=C=O-Bruchstücks zustande kommt.

Das Cyclohexendion 70 (Abb. 20) und sein Methyläther 71 zeigen nur ein großes Fragment bei M-112, welches auf den Verlust zweier tert-Butylgruppen beruht. Die Abspaltung erfolgt aber nicht gleichzeitig, denn dazwischen ist die schwache Spitze des Verlustes einer Gruppe bei M-56 zu erkennen.

Das Chinon 89 (Abb. 21) zeigt im Massenspektrum eine Disproportionierung des Molekülpeaks in eine M+2 und eine M-2-Spitze. Alle drei

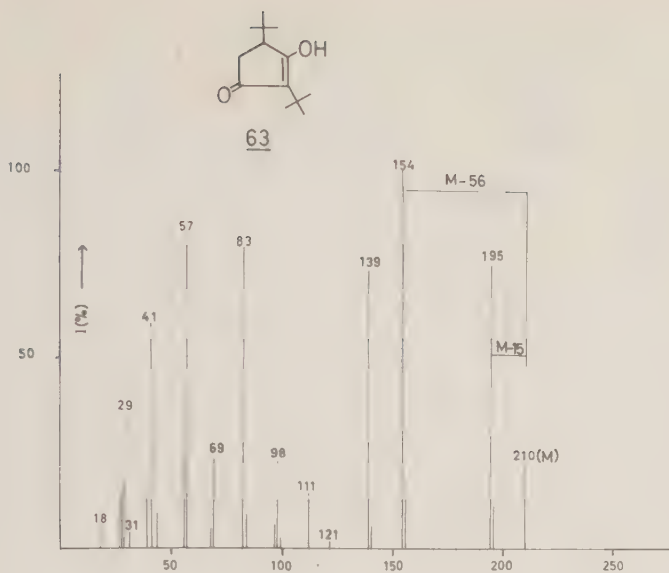


Abb. 18 Massenspektrum von 63

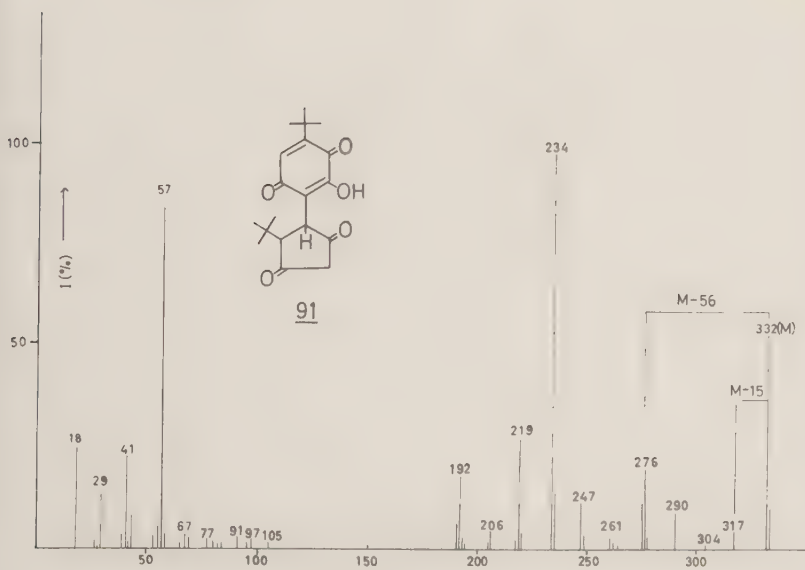


Abb. 19 Massenspektrum von 91

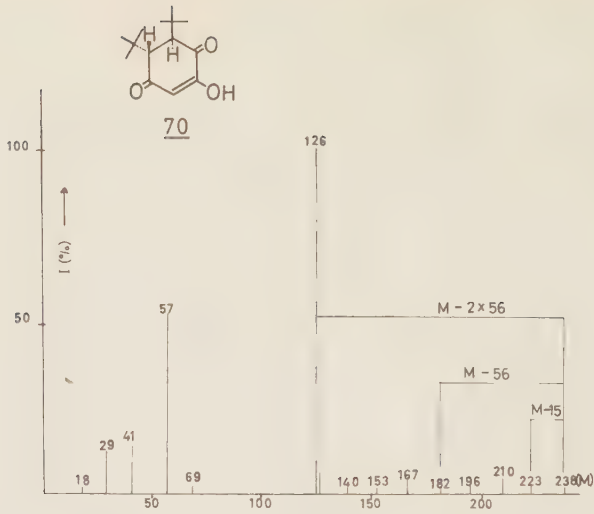


Abb. 20 Massenspektrum von 70

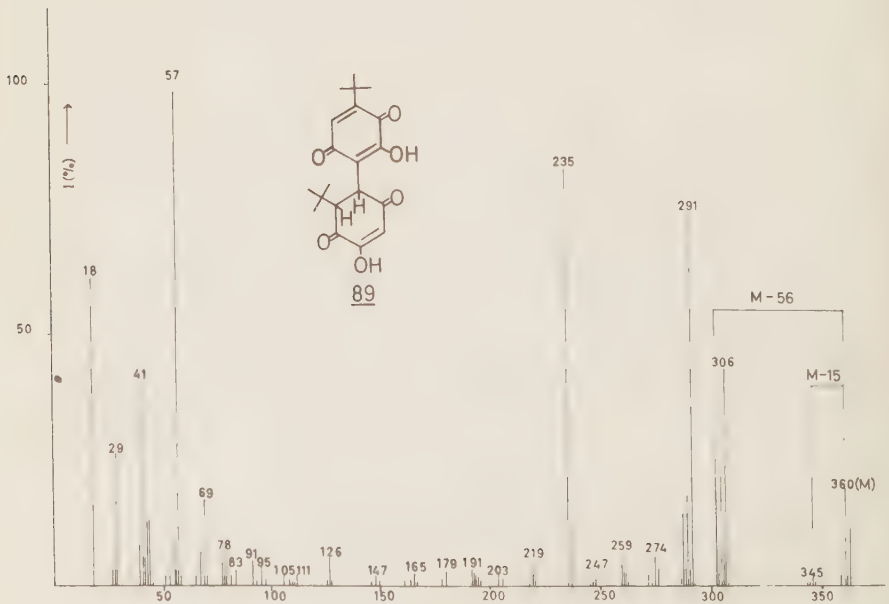


Abb. 21 Massenspektrum von 89

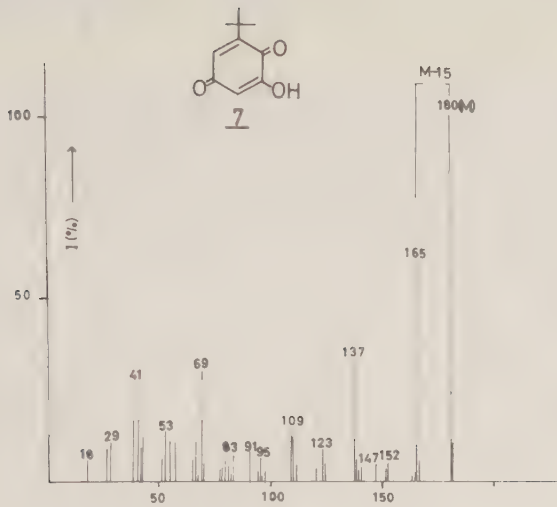


Abb. 22 Massenspektrum von 7

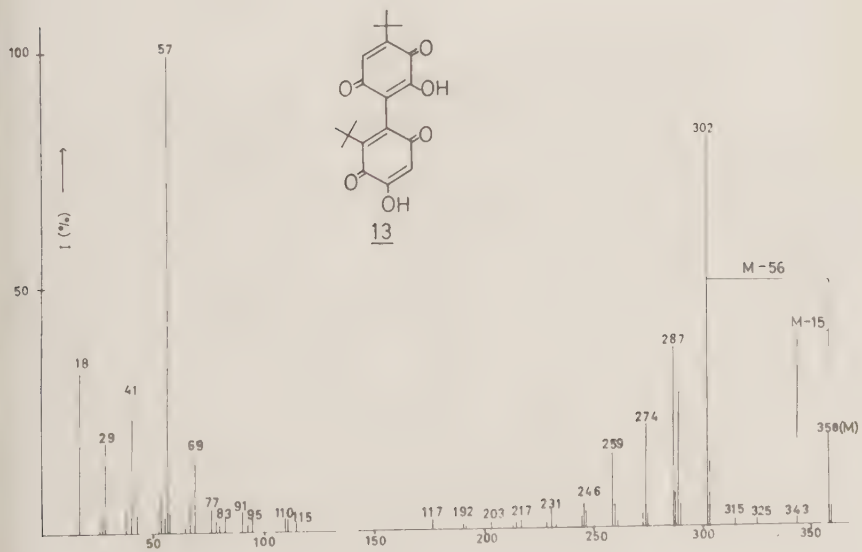
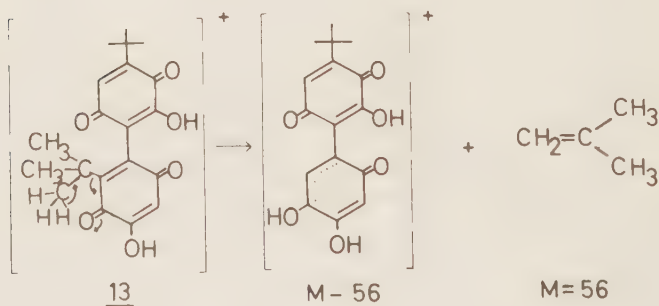


Abb. 23 Massenspektrum von 13

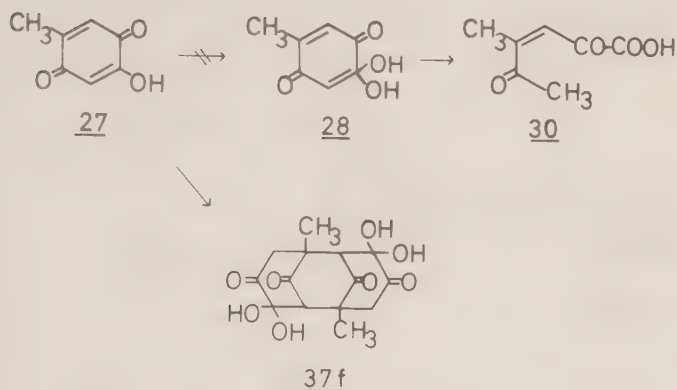
Peaks zerfallen unter Abspaltung von Isobutylen. Es schließt sich die Eliminierung eines Methylradikals an.

Bei näherer Betrachtung dieser Verbindungen, die statt des erwarteten M-15 Hauptbruchstücks ein intensiveres M-56-Fragment aufweisen, stellt man fest, daß alle Verbindungen mindestens eine an einem sp^3 -Kohlenstoffatom gebundene tert-Butylgruppe besitzen. Man könnte daraus schließen, daß die an gesättigten C-Atomen stehenden tert-Butylgruppen unter Abspaltung von Isobutylen zerfallen. Daß jedoch nicht nur an sp^3 -C-Atomen stehende tert-Butylgruppen unter Abspaltung von Isobutylen zerfallen, zeigt das Massenspektrum des dimeren Dichinons 13 (Abb. 23). Dieses weist eine Massenanzeige von M-56 auf. Es wäre denkbar, daß die sterische Hinderung einer tert-Butylgruppe die Ursache für diesen anomalen Zerfall ist. Die Verbindungen könnten dann über eine Form der Mc Lafferty-Umlagerung zerfallen, bei der ein benachbartes Carbonyl-Sauerstoffatom das Proton aufnimmt, wie es am Beispiel des dimeren Chinons 13 gezeigt sei.



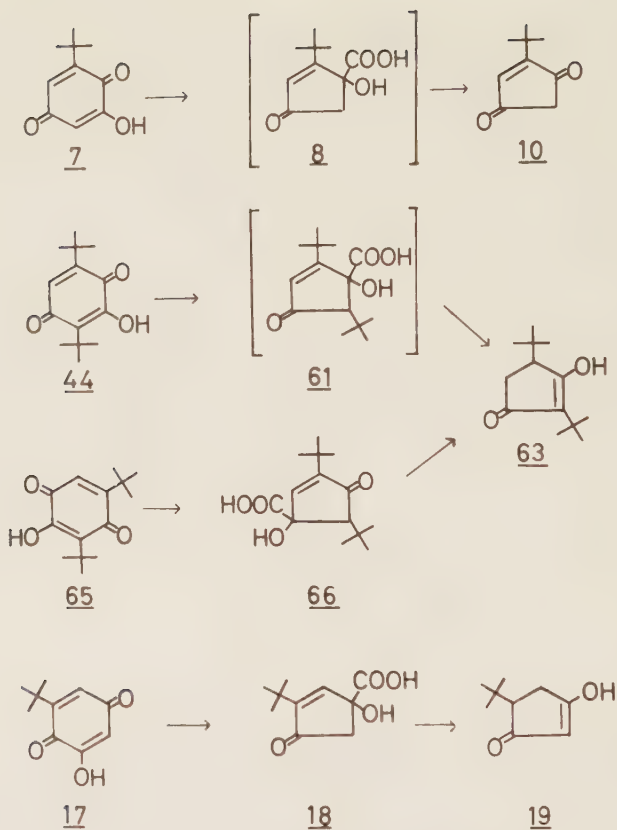
B. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In dieser Arbeit wurde die Umwandlung von Hydroxychinonen mit Alkali untersucht. Die Hydrolyse des 5-Hydroxy-2-methylchinons (27) führt nicht, wie aus der Literatur bekannt⁸⁾, über das Toluchinonhydrat 28 zur Carbonsäure 30, sondern es entsteht zunächst ein dimeres Produkt, für das man die Struktur von 37f annehmen muß. Aus 37f erhält man durch alkalische Umwandlung eine



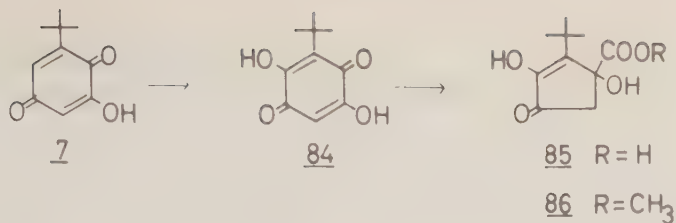
dimere Dicarbonsäure bisher unbekannter Konstitution.

Bei der Zersetzung des 3-Hydroxy-2.5-di-tert-butylchinons (47) in Alkali entsteht das Hydroxycyclopentenon 63, dessen Entstehung man sich über eine Benzilsäureumlagerung zu 61 und anschließende Decarboxylierung vorstellen kann. Auch bei der alkalischen Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (7) konnte keine Carbonsäure 8 isoliert werden. Dagegen erhält man bei der alkalischen Zersetzung von 65 die Carbonsäure 66, aus der man durch thermische Decarboxylierung ebenfalls zu 63 gelangt. Auch bei der alkalischen Umwandlung des 5-Hydroxy-2-tert-butylchinons (17) wird die Carbonsäure 18 isoliert⁵⁾. Offensichtlich bewirkt die olefinisch gebundene tert-Butylgruppe



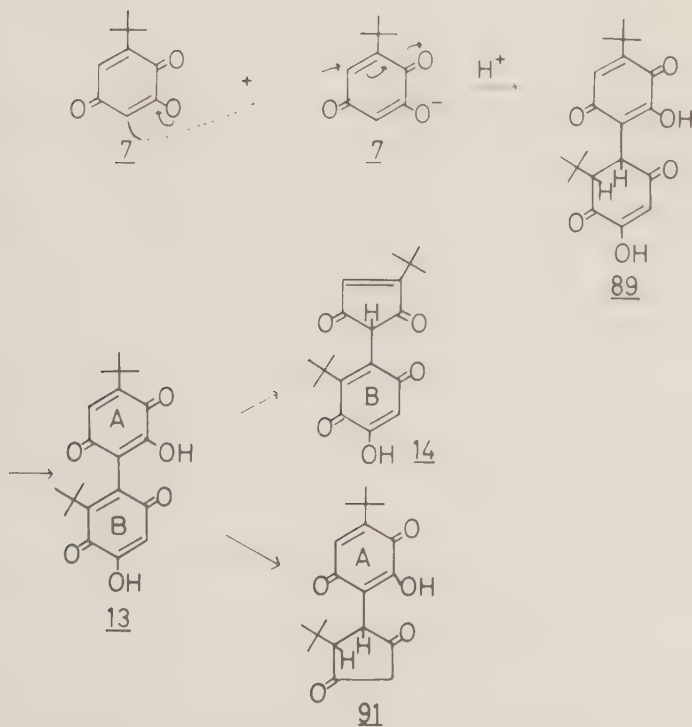
neben der Carboxylgruppe in 8 und in 61, daß diese Säuren viel leichter decarboxylieren als 18 und 66.

Bei der Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butylchinons (7) in Alkali entsteht neben den bisher gefundenen neun Produkten die Cyclopentenoncarbonsäure 85. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich über eine Hydroxylierung von 7 zu



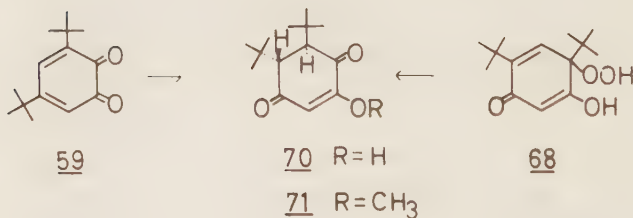
84 und anschließende Benzilsäureumlagerung.

Führt man die Zersetzung von 7 in gepufferter Natronlauge durch, so erhält man neben den bereits bekannten Chinonen 13 und 14 zwei neue



Chinone 89 und 91. Bei 89 handelt es sich um die Vorstufe zum dimeren Dichinon 13, was auch durch Umwandlung von 89 in 13 gezeigt wurde. 91 wurde ebenfalls bei der alkalischen Zersetzung von 13 erhalten, was ein Beweis dafür ist, daß neben der bisher gefundenen Ringverengung am Ring A auch eine Benzilsäureumlagerung des Ringes B möglich ist.

Die Behandlung des 3.5-Di-tert-butyl-o-chinons (59) mit Alkali führt zum Cyclohexendion 70, das mit dem aus dem Chinolhydroperoxyd 68 entstandenen 70 identisch ist. Diese Umlagerungen können einheitlich mit einer anionischen Wanderung einer tert-Butylgruppe gedeutet werden.



C. EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

IR-Spektren: Perkin Elmer 421

UV-Spektren: Cary 14

NMR-Spektren: Varian S-60 A (Tetramethylsilan als innerer Standard)

Massenspektren: Atlas CH-4

Zur Chromatographie diente Kieselgel unter 0,08 mm der Fa. Merck. Für die Dünnschichtchromatographie nach E. Stahl verwendete man Kieselgel G. nach E. Stahl der Fa. Merck. Schichtdicke der Platten 0,3 mm.

Hydratisierung des 5-Hydroxy-2-methyl-chinons (27) nach L. A. Shchukina⁸⁾.

1,0 g 5-Hydroxytoluchinon (27) werden in 300 ml Wasser 48 Stdn bei 37° C gerührt. Man gibt Aktivkohle hinzu und engt die filtrierte Lösung am Rotationsverdampfer bei 40° C zur Trockne ein. Der Rückstand wird im Kolben mit wenig Äther gewaschen und dann mit 2 ml Wasser versetzt und abgesaugt. Die weiße Masse wird aus Wasser umkristallisiert und ergibt 300 mg (27 %) farblose Nadeln, die bei 235 - 237° unter Zersetzung schmelzen. (Lit⁸⁾: 234°)

IR (KBr): 3475, 2980, 1731, 1471, 1451, 1436, 1408, 1381, 1353,
1298, 1225, 1150, 1135, 1108, 1087, 1050, 987, 895, 605/cm

NMR (Hexadeuterodimethylsulfoxyd): δ 0,91 ppm (6); δ 1,53 ppm (4);
 δ 2,48 ppm (L.M. + 2); δ 6,99 ppm (2);
 δ 7,12 ppm (2).

NMR (Pyridin): δ 1,30 ppm (6); δ 2,20 ppm (2) und δ 2,41 ppm (2)
AB Quartett J = 15 Hz.; δ 3,27 ppm (2).

Acetylierung des Hydrates 37f zu 38f

Man läßt 50 mg 37f in 2 ml Acetanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin über Nacht stehen, wobei Lösung eintritt. Dann gibt man Wasser hinzu. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Acetanhydrid umkristallisiert wird (Ausb. 55 mg = 67 %). Die farblosen Kristalle schmelzen nicht unter 350°. Zur Analyse wird 38f im Hochvak. bei 150° sublimiert.

$C_{22}H_{24}O_{12}$ (480,4)	Ber. C 55,00	H 5,04
	Gef. C 54,81	H 5,08

Mol. - Gew. : 480 (Massenspektrum)

IR (KBr) : 2970, 1765, 1738, 1430, 1360, 1341, 1263,
1205, 1185, 1140, 1117, 1070, 1058, 1015,
995, 947, 867, 745, 682 / cm.

Alkalische Hydrolyse von 37f

Man läßt eine Lösung von 0,50 g 37f in 65 ml 0,1 n NaOH 30 min bei Zimmertemp. stehen. Dann säuert man mit 10 ml 2 n H_2SO_4 an, gibt 10 g Na_2SO_4 hinzu und dampft das Gemisch zur Trockne ein. Anschließend wird der Rückstand im Soxhlett mit Äther extrahiert. Dabei fällt eine farblose Substanz aus, die abgesaugt und zur Analyse im Hochvak. bei 100° getrocknet wird. Schmp. 254 - 257° (Lit⁸⁾ : 255°)

$C_{14}H_{16}O_8$ (312,3)	Ber. C 53,84	H 5,16
	Ber. C 57,14	H 4,80
	Gef. C 55,23	H 5,20

Mol. - Gew. : 294 (Massenspektrum)

IR (KBr) : 3420, 3230, 2980, 1745, 1700, 1615, 1450, 1388,
1291, 1240, 1145, 1120, 1079, 1057, 1035, 982,
920, 830, 770, 708, 678, 600 /cm.

Eine Probe wurde bei 160° im Hochvak. sublimiert. Danach schmolz sie bei 232 - 238°.

$C_{14}H_{16}O_8$ (312,3)	Ber. C 53,84	H 5,16
	Gef. C 54,85	H 5,11

Mol. - Gew. : 294 (Massenspektrum)

IR (KBr) : 3450, 2960, 1789, 1773, 1755, 1736, 1701, 1450,
1401, 1290, 1220, 1125, 1030, 920, 835, 675 /cm.

p-Di-tert-butylbenzol (41)

stellte man nach Ipatieff³²⁾ durch Einleiten von Isobutylen in Benzol mit Schwefelsäure als Katalysator in 51 %iger Ausbeute her.

2.6-Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (42)

100 g 41 wurden nach D.I. Legge¹¹⁾ 5 Stdn. mit 96 %iger Salpetersäure nitrirt. Dann goß man die Lösung auf Eis, wobei sich eine gelbe, ölige Masse bildete. Diese wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Danach wurde das Produkt in Petroläther aufgeschlämmt, wobei 42 in Lösung ging. Die Petrolätherlösung dampfte man ein und kühlte den öligen Rückstand mit Methanol/Trockeneis bis er teilweise kristallisierte. Dreimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol lieferte 10 g (7 %) farblose Kristalle vom Schmp. 142 - 143° (Lit.¹¹⁾: 141 - 142°, Lit.¹³⁾: 155,5 - 157°).

NMR (CCl_4): δ 1,36 ppm (9); δ 1,44 ppm (9); δ 7,44 ppm (2).

Außerdem erkennt man bei 1,41 ppm ein Signal geringerer Intensität, welches durch das 2.5-Dinitro-p-di-tert-butylbenzol (48) verursacht wird.

NMR-Spektrum des 2.5-Dinitro-p-di-tert-butylbenzols (48) in CCl_4 : δ 1,42 ppm (9); δ 7,41 ppm (1).

6-Nitro-2-amino-1.4-di-tert-butylbenzol (43).

Eine Lösung von 7,0 g 42 in absol. Äthanol versetzt man im Verlaufe einer halben Stunde bei 15 - 20° mit einer Lösung von 24,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 140 ml absol. Äthanol, die mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Nach Aufbewahren im Eisschrank über Nacht und Abdampfen des Äthanols macht man die Lösung mit 2n NaOH alkalisch und äthert aus. Der Rückstand aus der getrockneten und abgedampften Ätherlösung wird mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Das Ausgangsprodukt 42 wandert als schwach gelbe Zone am schnellsten. Das Eluat der zweiten gelben Zonen liefert nach dem Abdampfen im Vakuum und zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Pentan 2,6 g (41 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 110 - 111° (Lit. ¹²⁾ 96,5 - 97°). Diese Differenz der Schmelzpunkte ist darauf zurückzuführen, daß 43 noch mit geringen Mengen 2-Amino-5-nitro-1.4-di-tert-butylbenzol (55) verunreinigt ist. 43 wurde zur Analyse im Hochvak. bei 100° sublimiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (250,3)

Ber. C 67,17

H 8,86

N 11,19

Gef. C 67,23

H 8,96

N 11,10

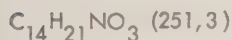
Mol. - Gew. : 250 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : NH_2 3510 und 3413 / cm

IR (KBr) : 3501, 3395, 2955, 1610, 1510, 1355, 1300, 1250,
1145, 795, 740, 645 / cm.

6-Nitro-2-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (44).

1,30 g 43 gibt man zu 15 ml 25%iger Schwefelsäure und erhitzt die Suspension zum Sieden. Dann tropft man eine Lösung von 0,17 g NaNO_2 in 6 ml Wasser in der Siedehitze hinzu. Die abgekühlte Lösung wird mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird mehrmals mit 2n NaOH ausgeschüttelt, wonach 220 mg (28 %) Ausgangsmaterial aus der Chloroformlösung zurückgewonnen werden. Man säuert die wässrige Phase mit Eisessig an und extrahiert mehrmals mit Äther. Das nach dem Einengen der ätherischen Lösung zurückbleibende Öl chromatographiert man an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan / Benzol 1 : 1. Aus der ersten gelben Zone erhält man nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan / Pentan 130 mg (10 %) gelber Kristalle vom Schmp. $138 - 139^\circ$, die zur Analyse bei 110° im Hochvak. sublimiert werden.



Ber. C 66,90

H 8,42

N 5,57

Gef. C 66,96

H 8,46

N 5,83

Mol.-Gew. : 251 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : OH 3595 /cm

IR (KBr) : 3470, 2955, 1590, 1530, 1490, 1375, 1335, 1250, 1160,
1085, 960, 865, 840, 805, 695, 638 /cm.

3.6-Dinitro-2-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (54)

Bei der Chromatographie von 44 fängt man eine etwas langsamer laufende gelbe Zone auf, aus der man nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan / Pentan 30 mg (2,4 %) gelbe Kristalle vom Schmp. $162 - 163^\circ$ erhält, die im IR-Spektrum und im Mischschmp. mit auf einem anderen Weg hergestellten 54 übereinstimmen.

2.3 -Dinitro-1,4-di-tert-butylbenzol (52)

1,1 g 43 chromatographiert man an einer Kieselgelsäule mit Benzol / Cyclohexan 1 : 1. Dabei fängt man eine farblose Zone auf, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan 25 mg farblose Nadeln liefert, die bei $174 - 175^{\circ}$ schmelzen (Lit.¹³⁾ $173 - 174,5^{\circ}$).

$C_{14}H_{20}N_2O_4$ (280,3)	Ber. C 59,98	H 7,19	N 9,99
	Gef. C 60,00	H 7,25	N 9,96

Mol.-Gew. : 280 (Massenspektrum)

IR (KBr) : 2960, 1540, 1475, 1350, 1260, 1205, 1102, 995,
820, 750, 695, 665 /cm.

NMR (CCl_4) : δ 1,39 ppm (9); δ 7,63 ppm (1).

2-Amino-6-hydroxy-1.4-di-tert-butylbenzol (45)

Eine Lösung von 250 mg 44 in 5 ml Methanol hydriert man mit Raney-Nickel. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge (1 Std.) engt man die filtrierte schwach gelbe klare Lösung zur Trockne ein. Das zurückbleibende Öl kristallisiert man aus Cyclohexan / Pentan um und erhält 185 mg (84 %) schwach braun gefärbte Kristalle vom Schmp. $198 - 199^{\circ}$, die zur Analyse im Hochvak. bei 120° sublimiert werden, wobei sich das anfangs farblose Sublimat allmählich braun färbt.

$C_{14}H_{23}NO$ (221,3)	Ber. C 75,97	H 10,47	N 6,33
	Gef. C 75,96	H 10,56	N 7,53

IR (CCl_4) : OH 3605; NH_2 3460 und 3375 /cm

IR (KBr) : 3420, 3335, 2945, 2860, 1605, 1500, 1392, 1350,
1205, 1115, 870 /cm.

Versuch zur Verkochung von 45

100 mg 45 in 5 ml 50%iger Schwefelsäure diazotiert man mit einer Lösung von 60 mg NaNO_2 in 1,5 ml Wasser. Dann versetzt man die gelbe Lösung mit Harnstoff und gießt sie in 10 ml gekühlte 80%ige Schwefelsäure. Die Reaktionsmischung wird noch 5 min erhitzt, dann abgekühlt und mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Anschließend extrahiert man mit Äther, engt die ätherische Lösung zur Trockne ein und chromatographiert das Öl mit Chloroform an Kieselgel. Es konnten nur undefinierte braune Öle aufgefangen werden. Im Dünnschichtchromatogramm erkennt man kein p-Di-tert-butylresorcin (46).

2.5-Di-tert-butylresorcin (46)

Ein Gemisch von 1,10 g 6, 2,20 g tert Butanol und 0,80 g frischgeschmolzenes Zinkchlorid wird unter Stickstoff 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Nach einem sehr schnell laufenden gelben Öl konnten zwei farblose Zonen aufgefangen werden. Aus der ersten Zone ($R_F = 0,39$ im Dünnschichtchromatogramm mit Benzol) erhielt man beim Abdampfen der Lösung ein Öl, das nach dem Umkristallisieren aus Pentan / Äther 82 mg (5,6 %) farblose Nadeln vom Schmp. $105 - 106^\circ$ liefert. Zur Analyse wird 46 im Hochvak. bei 80° sublimiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,3)

Ber. C 75,63

H 9,97

Gef. C 75,54

H 9,88

Mol. - Gew. : 222 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : OH 3608 und 3656 /cm

IR (KBr) : 3565, 3445, 2960, 1610, 1560, 1397, 1350, 1272,
1180, 1032, 980, 940, 835, 655 /cm

NMR (CDCl_3): s 1,21 ppm (9); s 1,53 ppm (9); s 5,07 ppm (1);
s 6,35 ppm (2).

5-tert-Butoxy-3-tert-butylphenol (57)

Bei der Chromatographie von 46 fängt man eine langsamer wandernde farblose Zone auf, deren Inhaltsstoff aus Äther / Hexan umkristallisiert wird und 110 mg farblose Nadeln (7,8 %) liefert, die zur Analyse im Hochvak. bei 90° sublimiert werden (Schmp. 125 - 126°). Der R_F -Wert im Dünnschichtchromatogramm mit Benzol als Fließmittel beträgt 0,05.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,3)

Ber. C 75,63

H 9,97

Gef. C 75,13

H 9,63

Mol.-Gew. : 222 (Massenspektrum)

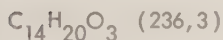
IR (CCl_4) : OH 3607 /cm

IR (KBr) : 3300, 2970, 1595, 1420, 1358, 1312, 1162, 1122,
985, 928, 872, 852, 700 /cm

NMR (CDCl_3): s 1,13 ppm (9); s 1,32 ppm (9);
t 6,45 ppm (1); d 6,71 ppm (2) J = 2 Hz.;
s breit 6,68 ppm (1).

3-Hydroxy-2.5-di-tert-butyl-benzochinon (47)

1. Eine Lösung von 60 mg 46 in 2 ml 0,5 n Natronlauge oxydiert man nach H. J. Teuber¹⁹⁾ bei Zimmertemperatur mit einer Suspension von 250 mg Kaliumnitrosodisulfonat in einer Lösung von 200 mg Natriumacetat in 10 ml Wasser. Nach 10 min. säuert man mit 2 n Schwefelsäure an und extrahiert dreimal mit je 20 ml Chloroform. Nach dem Trocknen entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand mit Benzol an Kieselgel. Das gelbe Eluat engt man zur Trockne ein und kristallisiert es aus Methanol / Wasser um. Man erhält 30 mg (46%) gelbe Nadeln, die zur Analyse im Hochvak. bei 45° sublimiert werden. Schmp. 78 - 79°.



Ber. C 71,16

H 8,53

Gef. C 71,33

H 8,45

IR (CCl₄) : OH 3399 /cm

IR (KBr) : 3260, 2952, s 1640, 1622, 1590, 1445, 1355, 1312, 1280,
1240, 1185, 1155, 1050, 990, 885, 715 /cm

UV (CH₃OH): 399 mμ (ε = 960), 266 mμ (ε = 12800)

(1n KOH): 520 mμ (ε = 1360), 273 mμ (ε = 7300),

237 mμ (ε = 16800)

2. Eine Lösung von 20 mg 46 in 1,5 ml 1 n Natronlauge läßt man an der Luft stehen. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich braunrot und später rotviolett. Nach 12 Stdn. säuert man mit 2 n Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das gelbe Öl an sauer aktiviertem Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Eine gelbe Zone wird aufgefangen, die nach dem Eindampfen des Lösungsmittels aus Methanol / Wasser umkristallisiert wird und 3,9 mg gelbe Nadeln (18%) liefert. Sie waren im IR-Spektrum und Mischschmp. mit dem durch Fremysalz-Oxydation von 46 hergestellten 47 identisch. Im Dünnschichtchromatogramm war außerdem noch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 46 zu erkennen.

6-Hydroxy-2-tert-butyl-benzochinon (7)

3,0 g 2.6-Di-tert-butylchinon (58) werden in 15 ml Acetanhydrid unter Rühren zu 15 ml konzentrierter Schwefelsäure getropft. Dabei erwärmt sich die Lösung auf 60°. Anschließend rührt man noch weitere 15 min. und gießt die Lösung auf Eis. Man extrahiert mit Chloroform und trennt das Hydroxyhydrochinon vom nicht umgesetzten 58 durch Schütteln mit 2n Natronlauge ab. Dabei schüttelt man die alkalische Lösung längere Zeit mit Luft, damit das Hydroxyhydrochinon vollständig zu 7 oxydiert wird. Beim Ansäuern der roten alkalischen Lösung fällt 7 als gelber Niederschlag aus. Man extrahiert mit Chloroform, engt die Lösung zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an sauer aktiviertem Kieselgel mit Chloroform. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol / Cyclohexan erhält man 1,3 g gelbe Kristalle (50 %) vom Schmp. 138–139°, die im IR-Spektrum, im Mischschmp. und im R_F -Wert mit dem von D. Bormann⁴⁾ durch Oxydation von 5-tert-Butylresorcin (6) erhaltenen 7 übereinstimmen.

3-Hydroxy-2.5-di-tert-butyl-benzochinon (47)

Eine Lösung von 8,0 g Pivaloylchlorid in 100 ml Äther versetzt man im Scheidetrichter mit 16 g Natriumperoxyd und schüttelt 15 min. Man gibt Eis hinzu und schüttelt solange, bis die Lösung klar ist. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, getrocknet und zu einer auf 120° erhitzten Lösung von 1,9 g 7 in 30 ml Xylol getropft. Man hält die Temperatur noch eine halbe Stunde auf 120°, kühlt ab und destilliert das Xylol am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird an sauer aktiviertem Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Dabei wandert 47 als gelbe Zone vor dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial 7, das zu 55 % zurückgewonnen wird. Man erhält 60 mg (25 %) eines gelben Öls, das aus Methanol / Wasser umkristallisiert wird und 35 mg (15 %) gelbe Kristalle liefert, die im Mischschmp. (78 – 79°), im IR - Spektrum und im R_F -Wert mit dem

durch Fremysalzoxydation des 2.5-Di-tert-butylresorcin (46) erhaltenen 47 übereinstimmen.

2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (63)

0,60 g 47 werden 12 Stdn. in 30 ml 1 n KOH unter Stickstoff gerührt. Man säuert die rotbraune Lösung mit 2 n Salzsäure an und extrahiert mit Chloroform. Im Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts mit Chloroform / 3 % Aceton als Fließmittel erkennt man neben geringen Mengen 47 noch einen sehr langsam wandernden Fleck am Startpunkt. Beim Einengen der getrockneten Lösung fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird und 120 mg (56 %) farblose Kristalle liefert. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform / Äther erhält man 90 mg (35 %), die bei 200 - 201° schmelzen und zur Analyse bei 80° im Hochvak. getrocknet werden.

$C_{13}H_{22}O_2$ (210,3)

Ber. C 74,24

H 10,54

Gef. C 73,91

H 10,44

Mol.-Gew. : 210 (Massenspektrum)

Äquivalentgew. : 207 (durch Titration mit 0,1 n NaOH
in Methanol / Wasser 1 : 1)

PK : 7,65 (Methanol / Wasser 1 : 1) durch
potentiometrische Titration.

IR (KBr) : 2950, 1657, 1571, 1476, 1421, 1394, 1362, 1295, 1275,
1190, 1040, 990, 863, 780, 730, 660 / cm

IR (CCl_4) : OH 3586 und 3515 / cm; C=O 1730, 1689 / cm

NMR (Pyridin): s 1,01 ppm (9); s 1,50 ppm (9);

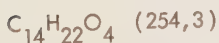
m 2,0 - 2,6 ppm (3) (ABC) J = 4 Hz., J = 8 Hz.

3-Hydroxy-2.6-di-tert-butyl-benzochinon (65)

Die Darstellung gelang nach R. Zunker²⁰⁾ durch thermische Zersetzung des Chinolhydroperoxyd 68 in 15%iger Ausbeute.

3-Hydroxy-3-carboxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(5) (66)

0,60 g 65 werden in 30 ml 1n KOH unter Stickstoff gerührt. Schon nach 5 Stdn. ist die Lösung entfärbt. Man säuert mit 2n Salzsäure an und extrahiert mit Chloroform. Beim vorsichtigen Einengen der getrockneten Chloroformlösung fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt wird und 425 mg einer farblosen Masse (66 %) liefert, die aus Chloroform / Äther umkristallisiert wird. Ausbeute 365 mg (57 %). Schmp. 123 - 126° (Zers.). 66 konnte nicht ganz rein erhalten werden, da es sich beim Umkristallisieren zum Teil zersetzte. Es entstand dabei das Hydroxycyclopentenon 63, das auch im Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts neben einem nicht wandernden Fleck beobachtet wurde.



Äquivalentgew. : 260 durch Titration mit 0,1 n NaOH in Methanol / Wasser 1 : 1

p_K : 4,67 (Methanol / Wasser 1 : 1) durch potentiometrische Titration

IR (CCl_4) : OH 3613, 3524 / cm; C = O 1746, 1720 / cm

IR (KBr) : 3430, 3380, 2955, 1746, 1711, 1560, 1361, 1195, 1082, 912, 848, 679 / cm

NMR (CDCl_3): δ 1,12 ppm (9); δ 1,21 ppm (9); δ 2,65 ppm (1); δ 6,88 ppm (1)
 δ 7,35 ppm (2).

3-Hydroxy-3-carbomethoxy-1.4-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-on (5) (67)

Eine Lösung von 100 mg 66 in 5 ml Äther wird mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 10 min. wird der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es bleiben 82 mg eines farblosen Öls zurück (78 %), das im Hochvak. bei 50° destilliert wird, wobei man 55 mg (53 %) des 67 als farbloses Öl erhält. $n_D^{20} = 1,47173$

$C_{15}H_{24}O_4$ (268,3)

Ber. C 67,13

H 9,02

Gef. C 66,45

H 9,05

IR (Film) : 3485, 2952, 2902, 2865, 1725, 1700, 1625, 1477,
1450, 1440, 1357, 1312, 1240, 1175, 1010, 981,
909, 875, 775 /cm

NMR ($CDCl_3$) : s 1,08 ppm (9); s 1,20 ppm (9); s 2,51 ppm (1);
s 3,55 ppm (1); s 3,82 ppm (3); s 6,78 ppm (1).

2-Hydroxy-1.3-di-tert-butyl-cyclopenten (1)-on (5) (63)

50 mg 66 werden im geschlossenen Rohr auf 140° 30 min. erhitzt. Dann wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Beim Einengen der Lösung fallen 18 mg (46 %) farblose Nadeln aus, die im R_F -Wert, Mischschmp. und IR-Spektrum mit 58 identisch sind.

3.5-Di-tert-butyl-o-chinon (59)

Zu einer Lösung von 100 mg 3.5 Di-tert-butyl-brenzcatechin in 10 ml Aceton gibt man 0,1 ml einer Lösung von 2,67 g CrO_3 in 5 ml Wasser und 2,13 g konz. Schwefelsäure. Die Suspension wird 10 min. gerührt und anschließend

mit Chloroform extrahiert. Man engt die Lösung zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an sauer aktiviertem Kieselgel mit Chloroform. Dabei erhält man nach dem Umkristallisieren aus Benzol 89 mg (90 %) rote Nadeln vom Schmp. $114 - 114,5^{\circ}$. K. Ley und E. Müller³³⁾ erhielten 59 aus dem 2.4.6-Tri-tert-butyl-phenol. Sie fanden einen Schmp. von $113 - 114^{\circ}$. Maaßen²⁶⁾ gibt für das durch Fremysalzoxydation des 3.5 Di-tert-butyl-brenzcatechins gewonnene 59 einen Schmp. von $113 - 113,5^{\circ}$ an.

4-Hydroxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion (3.6) (70)

Eine Lösung von 500 mg 59 in 30 ml 1n KOH und 5 ml Dioxon wird acht Tage unter Stickstoff gerührt. Dann trennt man das nicht umgesetzte 59 (15 %) durch Ausschütteln mit Chloroform ab. Die wässrige Phase säuert man mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand an sauer aktiviertem Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Nach dem Eindampfen der ersten Fraktion erhält man 150 mg (27 %) farblose Kristalle, die aus Benzol umkristallisiert werden und bei $136 - 137^{\circ}$ schmelzen (Lit.²⁵⁾ $136 - 137^{\circ}$). Zur Analyse werden sie im Hochvak. bei $100 - 110^{\circ}$ sublimiert.

$C_{14}H_{22}O_3$ (238,2)

Ber. C 70,55

H 9,31

Gef. C 70,44

H 9,40

Mol.-Gew. : 238 (Massenspektrum)

Äquivalent-Gew. : 236 (durch Titration mit 0,1n NaOH in
Methanol / Wasser 1 : 1)

P_K : 4,91 (Methanol / Wasser 1 : 1) durch potentiometrische
Titration

IR (CCl_4) : OH 3393 /cm.

IR (CHCl_3) : 3395, 2965, 2870, 1668, 1650, 1462, 1390, 1367,
1312, 1180, 1132, 1050, 872 / cm

IR (KBr) : 3420, 1675, 1640, 1460, 1360, 1210, 1165, 1050,
890 / cm

NMR (CDCl_3) : s 0,93 ppm (9); s 0,98 ppm (9); 2,81 ppm (2);
s 6,25 ppm (1); s 7,40 ppm (1).

4-Methoxy-1.2-di-tert-butyl-cyclohexen (4)-dion (3.6) (71)

Eine Lösung von 70 mg 70 in 5 ml Äther wird mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Die erste Fraktion wird eingeeengt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 55 mg (73 %) farblose Nadeln vom Schmp. $152 - 153^\circ$ (Lit.²⁵) $151,5 - 152^\circ$), die zur Analyse im Hochvak. bei $80 - 90^\circ$ sublimiert werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252,3)	Ber. C 71,39	H 9,59
	Gef. C 71,45	H 9,50

Mol.-Gew. : 252 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : C=O 1697 / cm

IR (KBr) : 2965, 1675, 1650, 1600, 1460, 1390, 1360, 1350,
1225, 1165, 1140, 1055, 980, 860 / cm

NMR (CDCl_3): s 0,93 ppm (9); s 0,94 ppm (9); s 2,68 ppm (1);
s 2,72 ppm; s 3,78 ppm (3); s 5,98 ppm (1).

3.5-Di-tert-butyl-brenzcatechin-dimethyläther

Zu einer Lösung von 1,0 g 3.5 Di-tert-butyl-o-benzochinon 59 in 15 ml Dimethylformamid gibt man 3,5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Nach 10 min. wird das Gemisch farblos. Nun tropft man 2 ml Methyljodid hinzu und rührt 6 Stdn. an der Luft bei Zimmertemperatur. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an und extrahiert mit Chloroform. Der Rückstand zeigt im Dünnschichtchromatogramm neben einem schnell laufenden Fleck drei weitere langsamer laufende Substanzen, die mit langen Schwänzen wandern. Bei der Chromatographie an Kieselgel erhält man als erste Fraktion ein farbloses Öl, das bei der Zugabe von n-Hexan erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan 200 mg (15 %) farblose Nadeln vom Schmp. $53 - 54^\circ$ liefert, die im Hochvak. bei 40° sublimiert werden. Die dann folgenden Fraktionen ergaben nach dem Einengen braune Öle, die dünn-schichtchromatographisch nicht einheitlich waren.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (270,)

Ber. C 76,75

H 10,47

Gef. C 76,73

H 10,45

IR (KBr) : 2955, 1562, 1470, 1402, 1347, 1300, 1222, 1150, 1112,
1055, 992, 838, 778, 648 / cm

NMR (CDCl_3): s 1,28 ppm (9); s 1,37 ppm (9); s 3,85 ppm (6);
d 6,86 ppm (2) J = 2 Hz.; d 6,96 ppm (2) J = 2 Hz.

Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butyl-chinons (7) in 1n KOH

2,0 g 7 werden in 30 ml 1n wässriger KOH 7 Tage unter Stickstoff gerührt. Man säuert mit 2n Salzsäure an und extrahiert zunächst mit Chloroform, dann mit Äther. Die Chloroformlösung wird zur Trockne eingeeengt und im Dünnschichtchromatogramm untersucht. Neben dem nicht umgesetzten 7 sind noch 10, 11, 14 und 16 zu sehen.

1-tert-Butyl-2-[2.5-di-hydroxy-3-tert-butyl-cyclopentadien-(2.4)-yl] -
cyclohexantrion-(3.5.6) (15)

Engt man den Ätherextrakt ein, so fällt eine farblose Substanz aus, die aus Äther / Chloroform umkristallisiert wird und 25 mg (1,3 %) farblose Nadeln vom Schmp. 266 - 268° liefert, die im IR-Spektrum mit dem von D. Bormann⁴⁾ gefundenen 15 übereinstimmen. Die Autoren geben jedoch einen Schmp. von 294° an. Dieser Unterschied ist darin zu suchen, daß hier ein anderes Isomere ngenemisch vorliegt.

$C_{19}H_{26}O_5$ (334,4)

Ber. C 68,24

H 7,84

Gef. C 68,38

H 7,99

2.5-Di-hydroxy-5-carbomethoxy-1-tert-butyl-cyclopenten(1)-on(3) (86)

Nach dem Abfiltrieren von 15 engt man die ätherische Lösung vorsichtig auf 5 ml ein und versetzt sie mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform. Dabei erhält man eine saubere Fraktion, die aus Benzol / Cyclohexan umkristallisiert wird. Man erhält 70 mg farblose Kristalle (28 %) vom Schmp. 114 - 115°, die im Hochvak. bei 100° sublimiert werden.

$C_{11}H_{16}O_5$ (228,2)

Ber. C 57,88

H 7,07

Gef. C 57,89

H 7,00

Mol.-Gew. : 228 (Massenspektrum)

IR (CCl₄) : OH 3522, 3472 /cm; C = O 1740, 1721 /cm

IR (KBr) : 3455, 3250, 2957, 1722, 1700, 1641, 1368, 1283, 1233,
1165, 1070, 1031, 922, 895, 760, 650 /cm

NMR (CDCl_3) : s 1,28 ppm (9); s 2,62 ppm (1); s 2,68 ppm (1)
AB Quartett J = 19 Hz.; s 3,85 ppm (3);
s 3,91 ppm (1); s 6,21 ppm (1).

Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert-butyl-benzochinons (7) in mit Na_2HPO_4
gepufferter 0,1 n NaOH

1,0 g 7 werden in 10 ml 0,1 n NaOH und 75 ml 0,04 n Na_2HPO_4 -Lösung
3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann säuert man die Lösung an und extra-
hiiert mit Chloroform. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erkennt man im
Dünnschichtchromatogramm des Rückstandes mit Chloroform als Fließmittel sieben
schnelle Zonen, die auf großen Dünnschichtplatten mit Chloroform / 3 % Aceton
getrennt werden. Von den beiden schnellsten Zonen, die sich mit Ammoniak
violett anfärben, konnten nur 0,6 mg bzw. 2,0 mg isoliert werden, so daß
keine Konstitutionsaufklärung vorgenommen werden konnte.

Der Inhaltsstoff der schnellsten Zone X hat einen Schmelzpunkt von $150 - 153^\circ$.

Mol.-Gew. : 250 (Massenspektrum)

Der Inhaltsstoff der zweiten Zone Y schmilzt bei $151 - 154^\circ$.

Mol.-Gew. : 390 (Massenspektrum)

Gef. C 63,63 H 6,11

UV (CH_3OH) : 440 - 450 m μ ($\epsilon = 1700$)
264 m μ ($\epsilon = 10500$)

UV ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$): 510 - 520 m μ ($\epsilon = 1700$)
268 m μ ($\epsilon = 8000$)

IR (KBr) : 3230, 2955, 1848, 1820, 1766, 1687, 1667, 1630, 1599,
1455, 1359, 1295, 1250, 1152, 915, 746 / cm

Aus der dritten Zone erhält man 85 mg (8,5 %) des nicht umgesetzten 7 zurück.

Aus der vierten Zone werden 76 mg (8,3 %) 14 gewonnen, die bei 164 - 166° schmelzen (Lit.⁴⁾ 165 - 166°).

Die fünfte Zone enthält 58 mg (5,8 %) dimeres Dichinon 13, das bei 179 - 180° schmilzt (Lit.⁴⁾ 180 - 181°).

6-Hydroxy-2-tert-butyl-4-[4-hydroxy-2-tert-butyl-cyclohexen(4)-dion(3.6)-yl]-benzochinon(1.4) (89)

Die sechste gelbe Zone, die sich mit Ammoniak violett anfärben läßt, wird nochmals an Dünnschichtplatten getrennt. Sie liefert 20 mg (2,0 %) gelbe Kristalle, die aus Chloroform/Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 167-169°. Zur Analyse wird 89 im Hochvak. bei 80° getrocknet.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360,4)

Ber. C 66,65

H 6,71

Gef. C 66,64

H 6,54

Mol.-Gew. : 360 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : OH (3386 /cm)

IR (KBr) : 3377, 2971, 2956, 2870, 1665, 1656, 1635, 1629, 1600,
1472, 1409, 1395, 1379, 1365, 1329, 1304, 1249, 1222,
1163, 1099, 1059, 968, 892, 860, 819, 704 /cm

NMR ($CDCl_3$) : s 1,01 ppm (9); s 1,27 ppm (9); d 2,60 ppm (1)
J = 1 Hz.; d 4,39 ppm J = 1 Hz.; s 6,14 ppm (1);
s 6,42 ppm (1)

UV (Dioxan) : 396 m μ (ϵ = 1080), 268 m μ (ϵ = 10200)

UV (Dioxan/ NH_3) : $520 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1500$), $332 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10000$),
 $270 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12000$).

4.6'-Di-hydroxy-6.4'-di-tert-butyl-biphenyldichinon-(2.5;2'.5'), dimeres

Dichinon (13)

Man erhitzt 10 mg 89 in 5 ml Methanol und fügt einen Tropfen 2 n Salzsäure hinzu. Nach 5 Std. verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer Dünnschichtplatte chromatographiert. Man erhält eine gelbe Zone, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol / Cyclohexan 1 mg (10 %) dimeres Dichinon 13 liefert, das mit dem von D. Bormann⁴⁾ gewonnenen 13 im Mischschmp., R_F -Wert und IR-Spektrum übereinstimmt. Schmp. $178 - 179^\circ$ (Lit.⁴⁾ $180 - 181^\circ$).

6-Hydroxy-2-tert-butyl-5-[2-tert-butyl-cyclopentandion (3.5)-yl]-benzochinon (1.4) (91)

Da die siebte Zone noch nicht dünnschichtchromatographisch einheitlich war, wurde sie an einer Kieselgelsäule mit Chloroform / Aceton / Eisessig 10 : 2 : 0,1 chromatographisch gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl, das aus Chloroform / Aceton umkristallisiert wurde. Ausb. 35 mg (3,8 %) gelbe Kristalle vom Schmp. $211 - 213^\circ$, die zur Analyse bei 100° im Hochvak. getrocknet werden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (332,4) :	Ber. C 68,65	H 7,28
	Gef. C 68,11	H 7,17

Mol.-Gew. : 332 (Massenspektrum)

IR (CCl_4) : O H $3386 / \text{cm}$; C = O $1766, 1729 / \text{cm}$.

IR (KBr) : 3370, 2959, 1663, 1637, 1599, 1577, 1475, 1358, 1300,
1252, 1240, 1215, 1181, 1161, 979, 905, 895, 810 /cm

NMR (Hexadeuteroacetone) : s 0,95 ppm (9); s 1,25 ppm (9);
d 2,63 ppm (1) J = 3 Hz.; d 3,57 ppm (1)
J = 3 Hz.; 3,78 ppm (3); s 6,07 ppm (1).

UV (CH₃OH) : 415 m μ (ϵ = 1100); 252 m μ (ϵ = 23000)

UV (0,2 n methanol.KOH) : 525 m μ (ϵ = 900), 265 m (ϵ = 18000).

Umsetzung von 91 mit Methanol / Salzsäure

40 mg 91 werden in 10 ml Methanol unter Zusatz von 5 Tropfen Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann verdünnt man die Lösung mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Bei der Chromatographie an sauer aktiviertem Kieselgel fängt man zwei gelbe Zonen auf. Die erste Fraktion ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 25 mg eines gelben Öls, das nicht kristallisiert werden konnte.

IR (CHCl₃) : 3378, 2918, 2962, 2935, 1684, 1658, 1639, 1605, 1590,
1518, 1477, 1381, 1366, 1169, 1128, 929 /cm

NMR (CDCl₃): man erkennt zwei tert Butylsignale bei 1,01 und 1,31 ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 3; außerdem zwei Singulets für die beiden Methylgruppen bei 3,80 und 3,92 ppm im Verhältnis 1 : 1. Zwei weitere Protonen absorbieren bei 5,52 ppm (Dublett) und 6,51 ppm (Dublett) im Intensitätsverhältnis 1 : 1.

Die langsamere Fraktion liefert 5 mg (12 %) nicht umgesetztes 91.

Alkalische Zersetzung des dimeren Dichinons 13

20 mg 13 werden in 1 n KOH an der Luft bei Zimmertemp. gerührt. Nach zwei Tagen wird die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand auf einer sauer aktivierten Dünnschichtplatte mit Chloroform / 3 % Aceton als Fließmittel untersucht. Neben dem dimeren Dichinon 13 sind in etwa dem gleichen Verhältnis das schneller laufende 14 und das langsamer wandernde 91 entstanden. D. Bormann⁴⁾ konnte bei der alkalischen Zersetzung von 13 das Chinon 91 nicht nachweisen, da er das Gemisch nur an normalem Kieselgel chromatographierte.

D. LITERATURVERZEICHNIS

1. H. MUSSO, *Angew. Chem.* 75, 965 (1963)
2. H. MUSSO, *Chem. Ber.* 91, 349 (1958)
3. F. HENRICH, W. SCHMIDT, F. ROSSDEUTSCHER,
Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 483 (1915)
4. H. MUSSO, D. BORMANN, *Chem. Ber.* 98, 2774 (1965)
5. D. MAASSEN, unveröffentlicht
6. L. F. FIESER, A. R. BADER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 681 (1951)
7. T. W. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4190 (1951)
8. M. M. SCHEMJAKIN, L. A. SHCHUKINA,
J. Gen. Chem. USSR 22, 733 (1952)
L. A. SHCHUKINA, *J. GEN. Chem. USSR* 22, 668 (1952)
9. L. HORNER, K. STURM,
Liebigs Ann. Chem. 597, 1 (1955)
10. H. J. TEUBER, M. DIETRICH, *Chem. Ber.* 100, 2908 (1967)
H. J. TEUBER, P. HEINRICH, M. DIETRICH
Liebigs Ann. Chem. 696, 64 (1966)
11. D. I. LEGGE, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2088 (1949)
12. K. H. BANTEL, *Dissertation Marburg* (1968)
13. J. H. NUNNINK, A. VAN VEEN, P. EVERKADE, B. M. WEPSTER,
Rec. Trav. chim. Pays - Bas, (1968) im Druck
14. M. S. CARPENTER, W. M. EASTER, T. F. WOOD,
J. Org. Chem. 16, 586 (1952)
15. J. GASPARIC, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 29, 1374 (1964)
16. J. POSPISIL, L. TAIMR,
Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 381 (1964)
17. F. W. LAFFERTY, *Analytic, Chem.* 2072 (1959)
K. BIEMANN, *Mass-Spectrometry*, Mc Graw Hill Book Comp.,
New York (1962) S. 123

18. G. SPITELLER, Massenspektrometrische Strukturanalyse von organ. Verb.,
Verl. Chemie, Weinheim (1966), S. 148
19. H. J. TEUBER, Chem. Ber. 88, 802 (1955)
20. H. MUSSO, R. ZUNKER,
Liebigs Ann. Chem. (1968) im Druck
21. W. FLAIG, TH. PLOETZ, H. BIERGANS,
Liebigs Ann. Chem. 597 (1955)
22. L. F. FIESER, A. E. OXFORD,
J. Amer. chem. Soc. 64, 2060 (1942)
23. L. J. BELLAMY, Ultrarot - Spektrum u. chem. Konstitution
(1966), S. 114
24. G. R. YOHE, J. E. DUNBAR, M. W. LANSFORD,
R. L. PEDROTTI, F. M. SCHEIDT, F. G. H. LEE, E. C. SMITH,
J. org. Chem. 21, 2, 1289 (1956)
25. G. R. YOHE, J. E. DUNBAR, M. W. LANSFORD,
R. L. PEDROTTI, F. M. SCHEIDT, F. G. H. LEE, E. C. SMITH,
J. org. Chem. 24, 2, 1251 (1959)
26. H. MUSSO, D. MAASSEN,
Liebigs Ann. Chem. 689, 93 (1965)
27. E. BAMBERGER, A. RISING,
Ber. dtsch. Chem. Ges. 33, 3636 (1900)
28. S. GOODWIN, B. WITKOP,
J. Amer. Chem. Soc. 79, 179 (1957)
29. G. BARGELLINI, Gazzetta 53, 234 (1923)
30. F. CORBETT, A. G. FOOK, J. chem. Soc. C 1909 (1967)
31. W. FLAIG, J. SALFELD,
Liebigs Ann. Chem. 618, 117 (1958)
32. V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, H. PINES,
J. Amer. Chem. Soc. 58, 919 (1936)
33. K. LEY, E. MÜLLER, Chem. Ber. 89, 1402 (1956)

Lebenslauf

Am 15. Februar 1941 wurde ich als Sohn des Diplomchemikers Dr. Walter Cuntze und seiner Frau Annemarie, geb. Bube, in Marl geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Grundschule in Marl besuchte ich ab 1951 das Neusprachliche Gymnasium Marl, an dem ich im März 1960 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg, legte im Juli 1963 das Vordiplom und im Oktober 1965 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Danach begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso meine Diplomarbeit in organischer Chemie mit dem Thema "Synthese des 2.5-Di-tert-butyl-6-hydroxychinons".

Nach Abschluß der Diplomarbeit im Oktober 1966 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso mit der vorliegenden Dissertation.

